R 71509/ME
49. 1987.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC BUCUREȘTI

SERIA METALURGIE

TOMUL XLIX, ANUL 1987

COMITETUL DE REDACȚIE

REDACTOR RESPONSABIL: Prof. dr. ing. *Voicu Tache*
MEMBRII: Prof. dr. ing. *Constantin Bălă*; Conf. dr. ing. *Cornel Berbente*; Prof. dr. docent *Gheorghe Buzdugan*, membru corespondent al Academiei R. S. România; Prof. dr. ing. *Ioan Carabogdan*; Prof. dr. ing. *Sergiu Călin* (secretar științific); Prof. dr. docent *Virgil Constantinescu*; Prof. dr. docent *Felicia Cornea*; Prof. dr. ing. *Alexandru Dănescu*; Prof. dr. docent *Traian Demian* (redactor responsabil adjunct); Prof. dr. ing. *Octavian Floarea*; Prof. dr. ing. *Julieta Florea*; Prof. dr. ing *Nicolae Geru*; Prof. dr. ing. *Berthold Grünwald*; Prof. dr. *Ion Grădișteanu*; Prof. dr. ing. *Gheorghe Hortopan*; Prof. dr. ing. *Moise Ienciu*; Prof. dr. ing. *Vlad Ionescu*; Prof. dr. ing. *Adelaida Mateescu*; Prof. ing. *Jean Moncea*; Prof. dr. ing *Nicolae Murguleț*; Prof. dr. docent *Florea Oprea*; Prof dr ing. *Aurel Oprean*; Prof. dr. ing. *Mircea Petrescu*; Prof. dr. ing. *Ion Popescu*; Conf. dr. ing. *Mircea Radeș*; Conf. dr. ing. *Sorin Rosca*; Prof. dr. ing *George Rulea*; Prof. dr. ing. *Marcel Segărceanu*; Prof. dr. ing. *Alexandru Spătaru*; Prof. dr. *Octavian Stănășilă*; Prof. dr. docent *Ion Teoreanu*; Prof. dr. docent *Andrei Țugulea*; Prof. dr. ing. *Silvia Vacu*; Prof. dr. docent *Rodica Vilcu*; Academician *Radu Voinea*.

Editor: Institutul Politehnic București
Splaiul Independenței 313, Tel. 31.40.10. România, Căsuța poștală 2356

Readers from abroad can get subscriptions for this newspaper through ROMPRESFILATELIA, Import export press, P.O. Box 12-201, Telex 10378, Calea Griviței 62—64, Bucharest, ROMANIA

Sumar

I. C. Drăghicescu
Operator diferențial de transformare a unor ecuații cu derivate parțiale 3

S. Corbu
Iterația asimptotică a funcției omografice stocastice (l. engleză) 7

R. Mitroi, Cornelia Moțoc
Evidențierea benzii de reflexie în cristale lichide colesterice prin metoda matricilor 4×4 . 15

Mihaela Bugeanu
Structura electronică a complecșilor cloranilului cu amine aromatice 21

Maria Petrescu, Mihaela Isac, Al. Bădescu, Mariana Călin, V. Oltean
Cercetări privind natura și constituția fizico-chimică a fazelor unui prealiaj de tip Ni-B 25

M. Ienciu, P. Moldovan, Rodica Apostolescu, Lidia Cristea
Cercetări privind posibilitatea de separare a compușilor $TiAl_3$, TiB_2 din prealiaje modificatoare 31

T. Dulămiță, M. Cojocaru, Mihaela Isac, E. Cosor
Cu privire la formularea și rezolvarea problemei optimizării consumului de energie la tratamentele termice 37

L. Sofroni, C. Bratu, Fl. Ștefănescu
Intensificarea procesului de schimb de căldură în sistemul aliaj-formă cu ajutorul vidării 43

N. Popescu, A. Aloman, Mihaela Isac
Cercetarea cauzelor ruperii în exploatare a unui tambur de centrifugă 49

Rodica Apostolescu, Gabriela Popescu, Lidia Cristea
Studiul microscopic al structurii și texturii cocsului de petrol folosit pentru fabricarea de electrozi 59

N. Atanasiu
Fabricația și caracteristicile mecanice ale firelor ultrasubțiri pentru electronică 65

C. Bratu, L. Sofroni, Fl. Ștefănescu, S. Cocolaș
Influența schimbului de căldură asupra curgerii aliajului la turnarea pieselor mari din oțel și fontă 73

Simona Zamfir, Alexandra Dobre
Cercetări privind prevenirea fenomenului de fragilizare datorită hidrogenului la oțeluri de construcții slab aliate supuse acoperirilor galvanice 79

Daniela Nagy
Posibilități de utilizare a resurselor energetice secundare în uzinele de metalurgie neferoasă 87

Fl. Ștefănescu, C. Bratu
Cercetări privind dirijarea procesului de solidificare cu ajutorul răcitorilor tubulari . . . 93

Gh. Ene
Determinarea presiunii exercitate de materialele pulverulente și granulare asupra pereților buncărelor conice și piramidale 97

Summary

C. Drăghicescu
Differential Operator for Transformation of Some Equations 3

S. Corbu
On Asymptotic Iteration of Stochastic Homographical Function 7

R. Mitroi, Cornelia Moţoc
The Reflection Band in Cholesteric Liquid Crystals as Revealed by the 4×4 Matrix Formulation 15

Mihaela Bugeanu
Electronic Structure of Chloranil Complexes 21

María Petrescu, Mihaela Isac, Al. Bădescu, Mariana Călin, V. Oltean
Research on Regarding Phases Nature and Physico-Chemical Constitution of a Ni-B Type Master Alloy 25

M. Ienciu, P. Moldovan, Rodica Apostolescu, Lidia Cristea
Researches of the Possibilities of Separation of the Components $TiAl_3$, TiB_2 from the Modified Master Alloy 31

T. Dulămiţă, M. Cojocaru, Mihaela Isac, E. Cosor
On Wording and Solution of Thermic Treatment Optimum Consumption Energy Problem 37

L. Sofroni, C. Bratu, Fl. Ştefănescu
Intensification of Heat Transfer in the Metal-Mould System with Vacuum Process . . 43

N. Popescu, A. Aloman, Mihaela Isac
Causes Research on the Service of a Centrifugal Filter Tambour 49

Rodica Apostolescu, Gabriela Popescu, Lidia Cristea
The Microscopic Study of the Structure and the Texture of Petroleum Coke Used for the Electrodes Fabrication 59

N. Atanasiu
The Production and the Mechanical Properties of the Ultrathin Wires for Electronics . 65

C. Bratu, L. Sofroni, Fl. Ştefănescu, S. Cocolaş
Influence of Heat Transfer on Alloy Flow at Pouring of Large Steel and Iron Casting . 73

Simona Zamfir, Alexandra Dobre
Researches Concerning the Prevent of the Britleness Phenomenon Due to Hydrogen at Low Alloyed Galvanized Steels 79

Daniela Nagy
Possibilities of Using Energetic Secondary Sources in the Non-Ferrous Metallurgical Works 87

Fl. Ştefănescu, C. Bratu
Research on the Control of the Solidification Proce ss [illegible]

Gh. Ene
The Determination of the Pressure Made by Powder and Granular Materials to the Conical and Pyramidal Walls of the Bunkers 97

1509/BE

C.Z. :517.43

OPERATOR DIFERENȚIAL DE TRANSFORMARE A UNOR ECUAȚII CU DERIVATE PARȚIALE

I. C. DRĂGHICESCU*

Se introduce un operator diferențial de ordinul întîi cu ajutorul căruia transformarea ecuațiilor cu derivate parțiale de ordinul întîi cvasiliniare, printr-o schimbare de variabile și de funcție în domenii din R^2 se realizează foarte simplu.

Fie $z = z(x, y)$, $(x, y) \in D$ o funcție de clasă C^1, D fiind un deschis din R^2. Considerăm schimbarea de variabile și de funcție

$$\xi = f(x, y, z) \quad \eta = g(x, y, z) \quad u = h(x, y, z) \tag{1}$$

definind un C^1-difeomorfism de la $D \times \mathbb{R}$ la un deschis $D^* \subset \mathbb{R}^3$ prin care suprafața $S : z = z(x, y)$ se transformă în suprafața $S^* : u = u(\xi, \eta)$ Vom avea deci și

$$x = f^*(\xi, \eta, u)\,;\; y = g^*(\xi, \eta, u)\,;\; z = h^*(\xi, \eta, u) \text{ cu } (\xi, \eta, u) \in D^*. \tag{1'}$$

Atunci diferențiind în (1) avem

$$\begin{cases} \left(\dfrac{\partial f}{\partial x} + \dfrac{\partial f}{\partial z}\dfrac{\partial z}{\partial x}\right)\mathrm{d}x + \left(\dfrac{\partial f}{\partial y} + \dfrac{\partial f}{\partial z}\dfrac{\partial z}{\partial y}\right)dy = \mathrm{d}\xi \\ \left(\dfrac{\partial g}{\partial x} + \dfrac{\partial g}{\partial z}\dfrac{\partial z}{\partial x}\right)\mathrm{d}x + \left(\dfrac{\partial g}{\partial y} + \dfrac{\partial g}{\partial z}\dfrac{\partial z}{\partial y}\right)\mathrm{d}y = \mathrm{d}\eta \end{cases} \tag{2}$$

și ținînd seamă că $u = u(\xi, \eta)$

$$\left(\frac{\partial h}{\partial x} + \frac{\partial h}{\partial z}\frac{\partial z}{\partial x}\right)\mathrm{d}x + \left(\frac{\partial h}{\partial y} + \frac{\partial h}{\partial z}\frac{\partial z}{\partial y}\right)\mathrm{d}y = \frac{\partial u}{\partial \xi}\,\mathrm{d}\xi + \frac{\partial u}{\partial \eta}\,\mathrm{d}\eta \tag{3}$$

După cum se știe este necesar ca din (2) să se exprime $\mathrm{d}x$ și $\mathrm{d}y$ care apoi se introduc în (3). Este vorba, în fapt, de a elimina $\mathrm{d}x$ și $\mathrm{d}y$ din sistemul (2) + (3) ceea ce revine la condiția

$$\begin{vmatrix} \dfrac{\partial f}{\partial x} + \dfrac{\partial f}{\partial z}\dfrac{\partial z}{\partial x} & \dfrac{\partial f}{\partial y} + \dfrac{\partial f}{\partial z}\dfrac{\partial z}{\partial y} & \mathrm{d}\xi \\ \dfrac{\partial g}{\partial x} + \dfrac{\partial g}{\partial z}\dfrac{\partial z}{\partial x} & \dfrac{\partial g}{\partial y} + \dfrac{\partial g}{\partial z}\dfrac{\partial z}{\partial y} & \mathrm{d}\eta \\ \dfrac{\partial h}{\partial x} + \dfrac{\partial h}{\partial z}\dfrac{\partial z}{\partial x} & \dfrac{\partial h}{\partial y} + \dfrac{\partial h}{\partial z}\dfrac{\partial z}{\partial y} & \dfrac{\partial u}{\partial \xi} + \dfrac{\partial u}{\partial \eta}\mathrm{d}\eta \end{vmatrix} = 0$$

* Lector dr., catedra Matematici II

BUDAPESTI MŰSZAKI EGYETEM KÖNYVTÁRA 1848

Aceasta este o formă diferențială în $d\xi$ și $d\eta$ identic nulă, deci rezultă

$$\frac{\partial u}{\partial \xi}\begin{vmatrix} \frac{\partial f}{\partial x}+\frac{\partial f}{\partial z}\frac{\partial z}{\partial x} & \frac{\partial f}{\partial y}+\frac{\partial f}{\partial z}\frac{\partial z}{\partial y} \\ \frac{\partial g}{\partial x}+\frac{\partial g}{\partial z}\frac{\partial z}{\partial x} & \frac{\partial g}{\partial y}+\frac{\partial g}{\partial z}\frac{\partial z}{\partial y} \end{vmatrix}+\begin{vmatrix} \frac{\partial g}{\partial x}+\frac{\partial g}{\partial z}\frac{\partial z}{\partial x} & \frac{\partial g}{\partial y}+\frac{\partial g}{\partial z}\frac{\partial z}{\partial y} \\ \frac{\partial h}{\partial x}+\frac{\partial h}{\partial z}\frac{\partial z}{\partial x} & \frac{\partial h}{\partial y}+\frac{\partial h}{\partial z}\frac{\partial z}{\partial y} \end{vmatrix}=0$$

$$\frac{\partial u}{\partial \eta}\begin{vmatrix} \frac{\partial f}{\partial x}+\frac{\partial f}{\partial z}\frac{\partial z}{\partial x} & \frac{\partial f}{\partial y}+\frac{\partial f}{\partial z}\frac{\partial z}{\partial y} \\ \frac{\partial g}{\partial x}+\frac{\partial g}{\partial z}\frac{\partial z}{\partial x} & \frac{\partial g}{\partial y}+\frac{\partial g}{\partial z}\frac{\partial z}{\partial y} \end{vmatrix}-\begin{vmatrix} \frac{\partial f}{\partial x}+\frac{\partial f}{\partial z}\frac{\partial z}{\partial x} & \frac{\partial f}{\partial y}+\frac{\partial f}{\partial z}\frac{\partial z}{\partial y} \\ \frac{\partial h}{\partial x}+\frac{\partial h}{\partial z}\frac{\partial z}{\partial x} & \frac{\partial h}{\partial y}+\frac{\partial h}{\partial z}\frac{\partial z}{\partial y} \end{vmatrix}=0$$

sistem care se mai poate scrie sub forma

$$\begin{cases} \frac{\partial z}{\partial x}\left[\frac{\partial u}{\partial \xi}\frac{D(f,g)}{D(z,y)}+\frac{D(g,h)}{D(z,y)}\right]+\frac{\partial z}{\partial y}\left[\frac{\partial u}{\partial \xi}\frac{D(f,g)}{D(x,z)}+\frac{D(g,h)}{D(x,z)}\right]+\frac{\partial u}{\partial \xi}\frac{D(f,g)}{D(x,y)}+\frac{D(g,h)}{D(x,y)}=0 \\ \frac{\partial z}{\partial x}\left[\frac{\partial u}{\partial \eta}\frac{D(f,g)}{D(z,y)}-\frac{D(f,h)}{D(z,y)}\right]+\frac{\partial z}{\partial y}\left[\frac{\partial u}{\partial \eta}\frac{D(f,g)}{D(x,z)}-\frac{D(f,h)}{D(x,z)}\right]+\frac{\partial u}{\partial \eta}\frac{D(f,g)}{D(x,y)}-\frac{D(f,h)}{D(x,y)}=0 \end{cases} \tag{4}$$

adică sub forma unui sistem de ecuații liniare în $\frac{\partial z}{\partial x}$ și $\frac{\partial z}{\partial y}$. Rezolvîndu-l obținem

$$\frac{\partial z}{\partial x}=-\frac{\frac{\partial u}{\partial \xi}\begin{vmatrix} \frac{D(f,g)}{D(x,y)} & \frac{D(f,g)}{D(x,z)} \\ -\frac{D(f,h)}{D(x,y)} & -\frac{D(f,h)}{D(x,z)} \end{vmatrix}+\frac{\partial u}{\partial \eta}\begin{vmatrix} \frac{D(g,h)}{D(x,y)} & \frac{D(g,h)}{D(x,z)} \\ \frac{D(f,g)}{D(x,y)} & \frac{D(f,g)}{D(x,z)} \end{vmatrix}+\begin{vmatrix} \frac{D(g,h)}{D(x,y)} & \frac{D(g,h)}{D(x,z)} \\ -\frac{D(f,h)}{D(z,y)} & -\frac{D(f,h)}{D(x,z)} \end{vmatrix}}{\frac{\partial u}{\partial \xi}\begin{vmatrix} \frac{D(f,g)}{D(z,y)} & \frac{D(f,g)}{D(x,z)} \\ -\frac{D(f,h)}{D(z,y)} & -\frac{D(f,h)}{D(x,z)} \end{vmatrix}+\frac{\partial u}{\partial \eta}\begin{vmatrix} \frac{D(g,h)}{D(z,y)} & \frac{D(g,h)}{D(x,z)} \\ \frac{D(f,g)}{D(z,y)} & \frac{D(f,g)}{D(x,z)} \end{vmatrix}+\begin{vmatrix} \frac{D(g,h)}{D(z,y)} & \frac{D(g,h)}{D(x,z)} \\ -\frac{D(f,h)}{D(z,y)} & -\frac{D(f,h)}{D(x,z)} \end{vmatrix}}$$

Dar

$$\begin{vmatrix} \frac{D(f,g)}{D(x,y)} & \frac{D(f,g)}{D(x,z)} \\ -\frac{D(f,h)}{D(x,y)} & -\frac{D(f,h)}{D(x,z)} \end{vmatrix}=\begin{vmatrix} \frac{\partial f}{\partial x} & \frac{\partial f}{\partial z} \\ \frac{\partial g}{\partial x} & \frac{\partial g}{\partial z} \end{vmatrix}\cdot\begin{vmatrix} \frac{\partial f}{\partial x} & \frac{\partial f}{\partial y} \\ \frac{\partial h}{\partial x} & \frac{\partial h}{\partial y} \end{vmatrix}-\begin{vmatrix} \frac{\partial f}{\partial x} & \frac{\partial f}{\partial y} \\ \frac{\partial g}{\partial x} & \frac{\partial g}{\partial y} \end{vmatrix}\cdot\begin{vmatrix} \frac{\partial f}{\partial x} & \frac{\partial f}{\partial z} \\ \frac{\partial h}{\partial x} & \frac{\partial h}{\partial z} \end{vmatrix}=$$

$$=\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)^2\left(\frac{\partial g}{\partial z}\frac{\partial h}{\partial y}-\frac{\partial g}{\partial y}\frac{\partial h}{\partial z}\right)-\frac{\partial f}{\partial x}\frac{\partial f}{\partial y}\left(\frac{\partial g}{\partial z}\frac{\partial h}{\partial x}-\frac{\partial g}{\partial x}\frac{\partial h}{\partial z}\right)-\frac{\partial f}{\partial x}\frac{\partial f}{\partial z}\left(\frac{\partial g}{\partial x}\frac{\partial h}{\partial y}-\right.$$

$$-\frac{\partial g}{\partial y}\frac{\partial h}{\partial x}=-\frac{\partial f}{\partial x}\left[\frac{\partial f}{\partial x}\frac{D(g,h)}{D(x,z)}-\frac{\partial f}{\partial y}\frac{D(g,h)}{D(x,z)}+\frac{\partial f}{\partial z}\frac{D(g,h)}{D(x,y)}\right]=-\frac{\partial f}{\partial x}\frac{D(f,g,h)}{D(x,y,z)}$$

Calculînd în mod analog ceilalți determinanți care apar în expresia lui $\frac{\partial z}{\partial x}$ și simplificînd prin $\frac{D(f,g,h)}{D(y,y,z)}$ care este nenul transformarea fiind un difeomorfism obținem

$$\frac{\partial z}{\partial x}=-\frac{\frac{\partial u}{\partial \xi}\frac{\partial f}{\partial x}+\frac{\partial u}{\partial \eta}\frac{\partial g}{\partial x}-\frac{\partial h}{\partial x}}{\frac{\partial u}{\partial \xi}\frac{\partial f}{\partial z}+\frac{\partial u}{\partial \eta}\frac{\partial g}{\partial z}-\frac{\partial h}{\partial z}}\qquad\frac{\partial z}{\partial y}=-\frac{\frac{\partial u}{\partial \xi}\frac{\partial f}{\partial y}+\frac{\partial u}{\partial \eta}\frac{\partial g}{\partial y}-\frac{\partial h}{\partial y}}{\frac{\partial u}{\partial \xi}\frac{\partial f}{\partial z}+\frac{\partial u}{\partial \eta}\frac{\partial g}{\partial z}-\frac{\partial h}{\partial z}}$$

cu condiția $\frac{\partial u}{\partial \xi}\frac{\partial f}{\partial z}+\frac{\partial u}{\partial \eta}\frac{\partial g}{\partial z}-\frac{\partial h}{\partial z}\neq 0$ dacă $(x, y)\in D$.

Considerînd acum ecuația

$$A\frac{\partial z}{\partial x}+B\frac{\partial z}{\partial y}=C$$

unde A, B, C sînt funcții de clasă C^1 din $D\times\mathbb{R}$ și făcîndu-i transformarea (1) obținem

$$\frac{\partial u}{\partial \xi}\left(A\frac{\partial f}{\partial x}+B\frac{\partial f}{\partial y}+C\frac{\partial f}{\partial z}\right)+\frac{\partial u}{\partial \xi}\left(A\frac{\partial g}{\partial x}+B\frac{\partial g}{\partial y}+C\frac{\partial g}{\partial z}\right)=$$

$$=A\frac{\partial h}{\partial x}+B\frac{\partial h}{\partial y}+C\frac{\partial h}{\partial z}\qquad(5)$$

Notînd

$$A^*=A\frac{\partial f}{\partial x}+B\frac{\partial f}{\partial y}+C\frac{\partial f}{\partial z};\quad B^*=A\frac{\partial g}{\partial x}+B\frac{\partial g}{\partial y}+C\frac{\partial g}{\partial z};$$

$$C^*=A\frac{\partial h}{\partial x}+B\frac{\partial h}{\partial y}+C\frac{\partial h}{\partial z}$$

și ținînd seama de (1) rezultă că

$A^*=A^*(\xi,\eta,u)$ $B^*=B^*(\xi,\eta,\mu)$ $C^*=C^*(\xi,\eta,\mathrm{u})$ $(\xi,\eta,\mathrm{u})\in D^*$.

Obținem

$$A^*\frac{\partial u}{\partial \xi}+B^*\frac{\partial u}{\partial \mu}=C^*$$

care reprezintă forma transformată a ecuației date.

Să observăm însă că, dacă se consideră variabilele x, y, z ca independente și introducem operatorul

$$\Phi=A\frac{\partial}{\partial x}+B\frac{\partial}{\partial y}+C\frac{\partial}{\partial z}$$

atunci $A^*=\Phi(f)$; $B^*\Phi(g)$; $G^*=\Phi(h)$ și forma transformată a ecuației devine

$$\frac{\partial u}{\partial \xi}\Phi(f)+\frac{\partial u}{\partial \xi}\Phi(g)=\Phi(h)$$

și cum Φ este un operator diferențial de ordinul întîi avem

$$\Phi\{u[f(x, y, z), g(x, y, z)]\} = \Phi[h(x, y, z)]$$

rezultat care ne arată că ecuația transformată se obține aplicînd operatorul Φ în ambii membri ai egalității

$$u[f(x, y, z), g(x, y, z)] = h(x, y, z)$$

și ținînd seamă că $\xi = f(x, y, z)$; $\eta = g(x, y, z)$.

*Exemple**

1° — În ecuația

$$(xy + z)\frac{\partial z}{\partial x} + (1 - y^2)\frac{\partial z}{\partial y} = x + yz$$

să se treacă la noile variabile $\xi = yz - x$; $\eta = xz - y$; $u = xy - z$ cu $u = u(\xi, \eta)$

Operatorul de transformare, în acest caz, este

$$\Phi = (xy + z)\frac{\partial}{\partial x} + (1 - y^2)\frac{\partial}{\partial y} + (x + yz)\frac{\partial}{\partial z}$$

și avem

$$\Phi(yz - x) = 0;\ \Phi(xz - y) = x^2 + y^2 + z^2 + 2xyz - 1;\ \Phi(xy - z) = 0$$

Obținem $\dfrac{\partial u}{\partial \eta} = 0$.

2° — Să se transforme ecuația

$$(y - z)\frac{\partial z}{\partial x} + (y + z)\frac{\partial z}{\partial y} = 0$$

luînd pe x ca funcție necunoscută, iar pe $\xi = y - z$; $\eta = y + z$ ca variabile independente.

În acest caz $\Phi = (y - z)\dfrac{\partial}{\partial x} + (y + z)\dfrac{\partial}{\partial y}$ și îl aplicăm egalității $x[\xi(x, y, z), \eta(x, y, z)] = x$.

Cum $\Phi(y - z) = y + z$; $\Phi(y + z) = y + z$; $\Phi(x) = y - z$ obținem

$$\frac{\partial x}{\partial \xi} + \frac{\partial x}{\partial \eta} = \frac{\xi}{\eta}$$

BIBLIOGRAFIE

1. *R. Courant*, Curs de calcul diferențial și integral (II) (l. rusă) Izd. Nauha, Moskva, 1970.
2. *L. Schwartz*, Analyse mathématique I, Herman, Paris, 1967

Opérateur différentiel de trasformation des quelques équations aux dérivées partielles

On introduit un opérateur différentiel du premier ordre avec lequel la transformation des équations aux dérivées partielles du premier ordre quasilinéaires dans les domaines de R^2 est réalisée simplement.

* Exemplele sînt luate din *B. P. Demidovici*, Culegere de probleme de analiză matematică, Ed. Tehnică Buc. 1965.

C.Z. : 519.2

ON ASYMPTOTIC ITERATION OF STOCHASTIC HOMOGRAPHICAL FUNCTION

S. CORBU*

Let $g^{(n)}(z) = g_0(g_1(\ldots(g_{n-1}(z))\ldots))$, $g_0(z)=z$ the composites of random variables $g_k(z) = (a_k z + b_k)/(c_k z + d_k)^{-1}$, a_k, b_k, c_k, $d_k \in C$, $a_k d_k - b_k c_k \neq 0$, $k = 0, 1, 2, \ldots n-1$, independent and identically distributed. We study asymptotic behaviour of $g^{(n)}(z)$and applications of these results to the theory of branching processes.

AMS — classification : 30 — Do5, 60 — J80.

1. Introduction

Let $\mathbb{D} \subset \mathbb{C}$ be the unit disk, $f_n : \mathbb{D} - \mathbb{C}$ an analytic function with $|f_n(z)| < 1$ and $f_n \to \varphi$ as $n \to \infty$. The composites $h^{(n)} = f_1 \circ f_2 \circ \ldots \circ f_n$ have been studied by Pommerenke [8] who applied the results to the theory of branching processes. Let ρ_k, $\alpha_k, k = 1, 2, \ldots$, be some constants from $\mathbb{C}$ with $|\rho_k| = 1$, $|\alpha_k| < 1$, $\mathbb{B} = \{z \in \mathbb{C} / |z| < 1\}$, $g_k : \mathbb{B} \to \mathbb{C}$, $\mathbb{B} \subset \mathbb{C}$ $g_k(z) = \rho_k(z + \alpha_k)/(1 + \bar{\alpha}_k z)$, $k \geq 1$. Furstenberg [4] showed that the sequence $\{(g_1 \circ g_2 \circ \ldots \circ g_n)(z)\}_{n \geq 1}$ converges to a point of $\partial\mathbb{B}$ and the limit is independent on z.

It is the purpose of our paper to study the asymptotic behaviour of the iterates $g^{(n)} = g \circ \ldots \circ g$ of a homographical transformation $g : \mathbb{D} - \mathbb{C}$, $g(z) = (az + b)/(cz + d)$, a, b, c, $d \in \mathbb{C}$, $ad - bc \neq 0$ and the asymptotic behaviour of the stochastic composite $g^{(n)} = g_1 \circ \ldots \circ g_n$, where g_k, $k = 1, 2, \ldots, n$ are random variables with values in the set $\mathcal{G} = \{g : \mathbb{D} \to \mathbb{C}, z \mapsto (az + b)/(cz + d)$, a, b, c, $d \in C$, $ad - bc \neq 0\}$. Finally some applications in the theory of branching processes are emphasized.

2. **Iteration of** g. The iterations of the homographical function will be studied using the equation :

$$z_{n+1} = (az_n + b)/(cz_n + d), z_1 = z \tag{1}$$

Denote the column vectors $e_1 = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$, $e_2 = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$, $Z_n = \begin{pmatrix} z_n \\ 1 \end{pmatrix}$.

Then (1) becomes

$$z_{n+1} = \frac{e_1^t A Z_n}{e_2^t A Z_n} \tag{2}$$

where x^t denotes the transposed of the vector x and $A = \begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix}$ is a nonsingular matrix. By iterating relation (2) we obtain

$$z_{n+1} = \frac{e_1^t A^n Z_1}{e_2^t A^n Z_1}$$

Therefore the study of $g^{(n)}(z)$ reduces to the calculus of the n^{th} power of the matrix A.

Using the Perron's formula we have :

$$A^n = (\lambda_2 - \lambda_1)^{-1}(\lambda_1^n(\lambda_1 I - A)^* - \lambda_2^n(\lambda_2 I - A)^*) \tag{3}$$

* Lecturer Ph. D., Chair of Mathematics

where λ_1, λ_2 are eigenvalues of A, I is the identity 2×2 — matrix and X^* the adjoint matrix of $X (X^* = \det(A) \cdot A^{-1})$. According to (3) we obtain

$$A^n = \frac{\lambda_1^{n+1} - \lambda_2^{n+1}}{\lambda_2 - \lambda_1} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} + \frac{\lambda_1^n - \lambda_2^n}{\lambda_2 - \lambda_1} \begin{pmatrix} -d & b \\ c & -a \end{pmatrix}$$

Denote $\lambda_1 = \rho_1 \exp(i\,\alpha_1)$, $\lambda_2 = \rho_2 \exp(i\,\alpha_2)$, $E_n^k = \exp(i\,\alpha_k n)$, $k = 1, 2$. It follows that

$$g^{(n)}(z) = \frac{[\rho_1^{n+1} E_{n+1}^1 - \rho_2^{n+1} E_{n+1}^2 - d(\rho_1^n E_n^1 - \rho_2^n E_n^2)]\, z + b(\rho_1^n E_n^1 - \rho_2^n E_n^2)}{c(\rho_1^n E_n^1 - \rho_2^n E_n^2)\, z + \rho_1^{n+1} E_{n+1}^1 - \rho_2^{n+1} E_{n+1}^2 - a(\rho_1^n E_n^1 - \rho_2^n E_n^2)}$$

Different cases will be considered in the following

Case 1. $\rho_1 \neq \rho_2$, $\alpha_1 \neq \alpha_2$

Suppose that $\rho_1 > \rho_2$. Denoting $r_n = (\rho_2/\rho_1)^n$ we get

$$g^{(n)}(z) = \frac{[\rho_1 E_{n+1}^1 - \rho_2 r_n E_{n+1}^2 - d(E_n^1 - r_n E_n^2)]\, z + b(E_n^1 - r_n E_n^2)}{c(E_n^1 - r_n E_n^2) z + \rho_1 E_{n+1}^1 - r_n \rho_2 E_{n+1}^2 - a(E_n^1 - r_n E_n^2)} \tag{4}$$

Since $\rho_2/\rho_1 < 1$, then there is an integer n_0 so that for every $n > n_0$ and every $\varepsilon > 0$, we have $r_n < \varepsilon$. Thus (4) can be approximated by

$$g^{(n)}(z) \sim \frac{(\rho_1 E_{n+1}^1 - d\,E_n^1)\, z + b\,E_n^1}{cE_n^1 z + \rho E_{n+1}^1 - aE_n^1}, \text{ for } n > n_0$$

Back to our previous denotations we have

$$g^{(n)}(z) \sim \frac{[\rho_1 \exp(i\,\alpha_1) - d]z + b}{cz + \rho_1 \exp(i\,\alpha_1) - a}$$

independently of n, for $n > n_0$.

Thus

$$\lim_{n \to \infty} g^{(n)}(z) = \frac{[\rho_1 \exp(i\,\alpha_1) - d]\, z + b}{cz + \rho_1 \exp(i\,\alpha_1) - a} = \frac{\lambda_1 - d}{c} = \frac{b}{\lambda_1 - a} \tag{5}$$

Consequently independent of the choice of z, the sequence $\{g^{(n)}(z)\}_{n>1}$ has a fixed point.

Case 2, $a, b, c, d \in \mathbb{R}$

Then $\lambda_1 = \rho \exp(i\,\alpha)$, $\lambda_2 = \rho \exp(-i\,\alpha)$, $\alpha \in \mathbb{R}$, $\rho \in \mathbb{R}_+$ and we have

$$g^{(n)}(z) = \frac{(\rho S_{n+1} - dS_n)z + bS_n}{czS_n + \rho S_{n+1} - aS_n} \tag{6}$$

where we denote $S_n = \sin(\alpha n)$, $\alpha \neq 0$. According to (6) there exists no limit of $g^{(n)}(z)$ when $n \to \infty$.

Suppose that $\alpha = \pi/k$, for a certain integer k. If n is a multiple of k, let us say $n = m_k$, then $g^{(n)}(z) = z$ the unity of the group $\mathcal{G}$.

If $n = m_k - 1$ we have $g^{(n)}(z) = (-dz + b)/(cz - a) = g^{-1}(z)$. Thus the sequence $\{g^{(n)}(z)\}_{n\geq 1}$ has the followig form

$$g(z),\ g^{(2)}(z),\ \ldots, g^{(k-1)}(z) = g^{-1}(z),\ g^{(k)}(z) = z$$

$$g^{(k+1)}(z),\ g^{(k+2)}(z),\ \ldots,\ g^{(2k-1)}(z) = g^{-1}(z),\ g^{(2k)}(z) = z$$

$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$$

Therefore $z_n = g^{(n)}(z)$ has a finite number of values $\{g(z), g^{(2)}(z), \ldots, g^{(k-2)}(z)$ $g^{-1}(z), z\}$ which permutes cyclically. It is easy to show that z_n are the vertices of a polygon situated on the circle of equation $z\bar{z} + \alpha_1(z + \bar{z}) - i\alpha_2(z - \bar{z}) + \alpha_3 = 0$ where $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3 \in \mathbb{R}$ are obtained from

$$\begin{bmatrix} z_1 + \bar{z}_1 & i(\bar{z}_1 - z_1) & 1 \\ z_2 + \bar{z}_2 & i(\bar{z}_2 - z_2) & 1 \\ z_3 + \bar{z}_3 & i(\bar{z}_3 - z_3) & 1 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \alpha_1 \\ \alpha_2 \\ \alpha_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -z_1\bar{z}_1 \\ -z_2\bar{z}_2 \\ -z_3\bar{z}_3 \end{bmatrix} \tag{7}$$

Here z_1 is fixed, $z_2 = g(z_1)$, $z_3 = g(z_2)$.
If $\alpha \neq \pi/k$, $k \in \mathbb{Z}$ then the iterations $z_n = g^n(z)$ pertains to a circle of equation (7) but they are not situated in the vertices of a polygon, and they have an infinity of positions. The set $\{z_k,\ k \in \mathbb{Z}\}$ is dense in the circle (7), Halmos [6].

Case 3. $a, b, c, d \in (\mathbb{R}_+)$

In this case according to the Perron — Frobenius theorem the greatest eigenvalues is positive and the corresponding eigenvector has positive elements. Let us assume that $\lambda_1 \rhd \lambda_2$ with $\lambda_1, \lambda_2 \in \mathbb{R}$. Denote by $u_1(v_1)$, $u_2(v_2)$ the left (right) eigenvectors associated to λ_1 and λ_2 respectivelly. Moreover consider that $\langle u_i, v_i\rangle = 1$, $i = 1, 2$, where $\langle,\rangle$ represent the usual scalar product. In this case

$$A^n = \lambda_1^n v_1 u_1^t + \lambda_2^n v_2 u_2^t$$

$$A^n = \lambda_1^n \begin{pmatrix} \pi_1 \\ \pi_2 \end{pmatrix} (\varepsilon_1,\ \varepsilon_2) + \lambda_2^n \begin{pmatrix} \alpha_1 \\ \alpha_2 \end{pmatrix} (\beta_1,\ \beta_2)$$

$$A^n = \lambda_1^n \begin{pmatrix} \pi_1\,\varepsilon_1 & \pi_1\,\varepsilon_2 \\ \pi_2\,\varepsilon_1 & \pi_2\,\varepsilon_2 \end{pmatrix} + \lambda_2^n \begin{pmatrix} \alpha_1\,\beta_1 & \alpha_1\,\beta_2 \\ \alpha_2\,\beta_1 & \alpha_2\,\beta_2 \end{pmatrix}$$

where $u_1 = \begin{pmatrix} \pi_1 \\ \pi_2 \end{pmatrix}$, $u_2 = \begin{pmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \end{pmatrix}$, $v_1 = \begin{pmatrix} \alpha_1 \\ \alpha_2 \end{pmatrix}$, $v_2 = \begin{pmatrix} \beta_1 \\ \beta_2 \end{pmatrix}$, $\pi_i,\ \varepsilon_i \rhd 0$, $i = 1,2$
Using also $\pi_1\,\varepsilon_1 + \pi_2\,\varepsilon_2 = 1$ we have

$$g^{(n)}(z) = \frac{(\lambda_1^n \pi_1\,\varepsilon_1 + \lambda_2^n\,\alpha_1\beta_1)\,z + \lambda_1^n\,\pi_1\,\varepsilon_2 + \lambda_2^n\,\alpha_1\,\beta_2}{(\lambda_1^n \pi_2\,\varepsilon_1 + \lambda_2^n\,\alpha_2\,\beta_1)z + \lambda_1^n\,\pi_2\varepsilon_2 + \lambda_2^n\,\alpha_2\,\beta_2}$$

Dividing (11) by (λ_1^n) and letting $n \to \infty$ we have

$$\lim_{n\to\infty} g^{(n)}(z) = \frac{\pi_1\varepsilon_1 z + \pi_1\ \varepsilon_2}{\pi_2\varepsilon_1 z + \pi_2\ \varepsilon_2} = \pi_1/\pi_2$$

Consequently for any startus point z, the iterates tends to a point on the real axis. If in the matrix A we have $a + b = c + d$ then $g^{(n)}(z) \to 1$ when $n \to \infty$

3. Applications to Branching Processes

Consider a branching process [1], [7] $\{\xi_n, n = 0, 1, 2, \ldots\}$ with generating function $g(z) = (1 - b - c)/(1 - c) + bz/(1 - cz)$, $0 < b,\ c < 1$ $b + c \leqslant 1$. It is known [1] that the mean of the number of individuals is $m = g'(1) = \Sigma_{k=1}^{\infty}\ kp_k$ where $p_k = b\,c^{k-1}$, $k = 1,\ 2, \ldots, p_0 = (1 - b - c)/(1 - c)$. The matrix corresponding to $g(z)$ will be

$$A = \begin{pmatrix} b + c^2 - c & 1 - b - c \\ c^2 - c & 1 - c \end{pmatrix}$$

and $\lambda_1 = b$, $\lambda_2 = (1 - c)^2$ are the corresponding eigenvalues. Using also (5) we obtain $g^{(n)}(z) \to (\lambda_M + b - 1)/(c - 1)$, where $\lambda_M = \max\{\lambda_1, \lambda_2\}$. It is known [1] that if $m > 1$ then $g^{(n)}(z) \to (1 - b - c)/(c - c^2)$, while if $m < 1$, then $g^{(n)}(z) \to 1$.

4. Generalization

Replacing (1) by

$$z_{n+1} = (a_n z_n + b_n)/(c_n z_n + d_n),\ n \geqslant 1,\ z_1 = z$$

we obtain

$$z_{n+1} = \frac{e_1^t(A_1A_2 \ldots A_n)Z}{e_2^t(A_1A_2 \ldots A_n)Z},\ Z = \begin{pmatrix} z \\ 1 \end{pmatrix}$$

Denote by $A^{(n)} = A_1A_2 \ldots A_n$ the product of matrices $A_k = \begin{pmatrix} a_k & b_k \\ c_k & d_k \end{pmatrix}$ $k = 1,\ 2,\ \ldots,\ n$. If we consider that for any n the matrices are independent identically distributed random variable a product of random matrices $A^{(n)}$ arises (see [3], [4]). The behaviour of the iterates $\{z_n\}$ will be given by the behaviour of the random product $A^{(n)}$.

Consider the case of 2×2 nonsingular real matrices with positive elements (the general case rest unsolved as yet). We will try to study the product $A^{(n)}$ using a decomposition of a positive matrix as a product of the type $D \cdot P$ where D is a diagonal matrix and P a stochastic matrix.

This follows immediately if we take for the matrix $A = \begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix}$, $D = \operatorname{diag}\{a + b, c + d\}$, and $P = \begin{pmatrix} a/(a+b) & b/(a+b) \\ c/(c+d) & d/(c+d) \end{pmatrix}$. Using this decomposition, the matrix $A^{(n)}$ becomes succesivelly

$$A^{(n)} = A_1A_2A_3 \ldots A_n = D_1P_1A_2A_3 \ldots A_n = D_1\bar{A}_2A_3 \ldots A_n = D_1D_2P_2A_2 \ldots$$

$$A_n = D_1D_2\bar{A}_3 \ldots A_n = D_1D_2D_3P_3 \ldots A_n = \ldots = D_1D_2D_3 \ldots D_{n-1}P_{n-1}A_n =$$

$$= D_1D_2D_3 \ldots D_{n-1}\bar{A}_n = D_1D_2 \ldots D_{n-1}D_n\,P_n \tag{8}$$

where we denoted $\bar{A}_k = P_{k-1}A_k$, D_k are diagonal matrices obtained from $\bar{A}_k$ by summing the elements on every row and P_k are stochastic matrices. If a_{ij} are the elements of a matrix A and $\bar{a}_{ij}$ are the elements of „averageid" matrix obtained by left multiplication of A with a stochastic matrix, we have

$$\min_{i,j} a_{ij} < \min_{i,j} \bar{a}_{ij} < \max_{i,j} \bar{a}_{ij} < \max_{i,j} a_{ij} \tag{9}$$

But from (8) we obtain

$$\begin{pmatrix} a^{(n)} & b^{(n)} \\ c^{(n)} & d^{(n)} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} h^{(n)} & 0 \\ 0 & f^{(n)} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} p_{1,n} & 1-p_{1,n} \\ 1-p_{2,n} & p_{2,n} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} h^{(n)}\,p_{1,n} & h^{(n)}\,(1-p_{1,n}) \\ f^{(n)}\,(1-p_{2,n}) & f^{(n)}\,(p_{2,n}) \end{pmatrix}$$

where $h^{(n)} = h_1h_2 \ldots h_n$, $f^{(n)} = f_1f_2 \ldots f_n$. Using the inequalities (9) and the positivity of the matrices A_n, it results that there exists δ with $0 < \delta < 1$ and $n_0 > 1$ such that $p_{1,n} > \delta$, $p_{2,n} > \delta$ for any $n > n_0$. In order words for any n, $p_{1,n}$ and $p_{2,n}$ remains greater than a positive fixed number. δ.

Lemma. In the above described conditions there exists the limit

$$\lim_{n\to\infty} 1/n \log a^{(n)} \tag{10}$$

Proof. Really $1/n \log a^{(n)} = 1/n \log (h^{(n)}p_{1,n}) = 1/n \log h^{(n)} + 1/n \log p_{1,n} = 1/n\Sigma_{i=1}^{n} \log h_i + 1/n \log p_{1,n}$. Taking into account the positivity of $p_{1,n}$, $p_{2,n}$ it results that $1/n \log p_{1,n} \to 0$ when $n \to \infty$. Using also the law of large numbers it results that $\lim_{n\to\infty} 1/n\Sigma_{i=1}^{n} \log h_i$ exists and it is finite, denoted say by h. Therefore for n large $1/n \log a^{(n)} \sim h$ and analogously $1/n \log b^{(n)} \sim h$, $1/n \log c^{(n)} \sim f$, $1/n \log d^{(n)} \sim f$, where $\lim_{n\to\infty} 1/n\,\Sigma_{i=1}^{n} \log f_i = f$.

This proves asymptotically a proportionality of the matrix product $A^{(n)}$ rows and implicitly an independence of the starting point z of the iterate $g^{(n)}(z)$ (see also [5]). Asymptotically sequence $\{z_n\}_{n\geq 1}$ tends to a distribution on real line independently on z.

The limit (10) was established for the first time by Bellman [2] for nonsingular 2×2 matrices in the particular case in which two matri-

ces A, B appear at random in the product $A_1A_2 \ldots A_n$ with the probability 1/2 each. In the general case (with the condition of positivity) Furstenberg and Kesten [3] prove that $a^{(n)}$ is an normal random variable.

5. Branching Processes with Random Environments

Suppose we have a branching process in the random environment [1], therefore on probability space (Ω, K, P) we have independent identically distributed random variables $\xi_i^{\pi}(n)$, $i \in \mathbb{N}_+$, whose generating functions $g_n(z) = \Sigma_{k=0}^{\infty} p_{nk} z^k$, $|z| < 1$, $\pi = (\pi_n)_{n \in N}$ are distributions of probability on $\mathbb{N}$ with $\pi_{nk} = b_n c_n^{k-1}$, $k = 1, 2, \ldots$, $\pi_{n0} = 1 - \Sigma_{k=1}^{\infty} \pi_{nk}$ and $\Sigma_{k=0}^{\infty} k\pi_{nk} < \infty$ The family of repartitions π make up the „random environment". Defined random variables, $X_0 = 1$, $X_{n+1} = \sum_{k=1}^{X_n} \xi_k^{\pi_n}(n)$ if $X_n > 0$ and $X_{n+1} = 0$ if $X_n = 0$. Generating function of the X_n conditioned by π will be $g^{(n),\pi} = g_0(g_1(\ldots g_{n-1}(z)\ldots))$, $g_0(z) = z$, $n \geqslant 1$ where $g^{(n),\pi}(z)$, $g_n(z)$, and $m_n = \Sigma_{k=1}^{\infty} k\pi_{nk}$ are random variables.

The generating function in every moment n will be $g_n(z) = (1 - b_n - c_n)/1 - c_n) + b_n z)/(1 - c_n z)$, $0 < b_n, c_n < 1$, $b_n + c_n < 1$, $n = 1, 2, \ldots$ or matricially

$$g_n(z) = \frac{e_1^t A_n Z}{e_2^t A_n Z}, \text{ with } A_n = \begin{pmatrix} b_n + c_w^2 - c_n & 1 - b_n - c_n \\ c_n^2 - c_n & 1 - c_n \end{pmatrix}$$

and

$$g^{(n),\pi}(z) = (e_1^t A^{(n)} Z)/(e_2^t A^{(n)} Z), \text{ with } A^{(n)} = A_1 A_2 \ldots A_n$$

Let us notices that A_n decomposes thus

$$A_n = b_n E + c_n(1 - c_n) F + (1 - c_n) G$$

where we noted: $E = \begin{pmatrix} 1 & -1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}$, $F = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$, $G = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$ 2×2 singular matrices. If we note $H = \begin{pmatrix} 1 & -1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix}$ we can make up the multiplication table (11) where 0 is zero matrix.

$\cdot$	E	F	G	H
E	E	0	0	0
F	H	F	G	H
G	0	F	G	H
H	H	0	0	0

According to (11) we have for $A^{(n)}$:

Table 1

Values of the $z_n = x_n + iy_n$, $n = 1, 2, \ldots, 500$

n	x_n	y_n	n	x_n	y_n
0	5	4	182	$-.9382$	$.7789\times10^{-6}$
14	.7862	$.1868\times10^{-1}$	194	.4386	$.8612\times10^{-6}$
26	.7435	.2593	206	.1187	$.2131\times10^{-6}$
38	$-.9389$	$.2670\times10^{-1}$	218	$-.4315$	$.1827\times10^{-6}$
50	$-.9396$	$.2481\times10^{-1}$	230	$-.4825$	$.1431\times10^{-6}$
62	$-.5461$	$.5010\times10^{-1}$	242	$-.4024$	$.1073\times10^{-6}$
74	$.1610\times10$	$.2112\times10^{-2}$	254	$.7917\times10^{-1}$	$.6311\times10^{-7}$
86	.3247	$.1236\times10^{-3}$	266	.6578	$.1601\times10^{-6}$
98	.1505	$.1146\times10^{-3}$	278	$-.5412$	$.3237\times10^{-7}$
110	$.1065\times10^{-1}$	$.2229\times10^{-4}$	290	$-.4834\times10$	$.5837\times10^{-6}$
122	.5307	$.3034\times10^{-4}$	350	$-.3062$	$.6743\times10^{-9}$
134	$.5337\times10$	$.5734\times10^{-3}$	386	.1845	$.1207\times10^{-9}$
146	$-.8923$	$.4053\times10^{-5}$	422	$.3145\times10^{2}$	$.7510\times10^{-6}$
158	$-.1391\times10^{2}$	$.2449\times10^{-3}$	482	$-.6826$	$.4951\times10^{-10}$
170	$.5877\times10$	$.1920\times10^{-4}$	500	.4609	$.1226\times10^{-10}$

$$A^{(n)} = (b_1E + c_1\bar{c}_1F + \bar{c}_1G)(b_2E + c_2\bar{c}_2F + \bar{c}_2G)\prod_{k=3}^{n}(b_kE + c_k\bar{c}_kF + \bar{c}_kG) =$$

$$= (b_1b_2E + \alpha_2F + \beta_2G + \gamma_2H)\prod_{k=3}^{n}(b_nE + c_k\bar{c}_kF + \bar{c}_kG) =$$

$$= b_1b_2\ldots b_nE + \alpha_nF + \beta_nG + \gamma_nH$$

when α_n, β_n, γ_n are functions of b_k, c_k, $\bar{c}_k = 1 - c_k$ for $k = 1,2, \ldots,n$. As $0 < b_k < 1$ for any k it results $\lim(b_1b_2\ldots b_n) = 0$. Therefore $A^{(n)} \sim \alpha_nF + \beta_nG + \gamma_nH$ for n great enough. As matrices F, G, H have identical rows it results that $g^{(n),\pi}(z) \to 1$ when $n \to \infty$. Therefore asymptotically the probability of the „ecstinction" of the above branching process becomes equal to 1.

6. Numerical Example

In order to illustrate give an instance of the composition of random homographical functions, we have simulated the composition of functions $g_k(z) = (a_kz + b_k)/(c_kz + d_k)$, $k = 1, 2, \ldots,n$ where a_k, b_k, c_k, d_k are the random variables, identically and uniformly distributed over the interval $(-7.5, 7.5)$ which fulfil the conditions the eigenvalues of the matrix $\begin{pmatrix} a_k & b_k \\ c_k & d_k \end{pmatrix}$ are complex. The initial starting point of the iterative relation

$z_{k+1} = (a_k z_k + b_k)/(c_k z_k + d_k)$ has been taken as $z_0 = 5 + 4i$. The numerical results obtained are given in table 1. The absolute frequencies of values $\{z_n\} n = 1,2,\ldots,$ 500 have been computed on network in the complex plane $(x, y) \in (-14, 14) \times (0, 0.21)$. Figure 1 evinces a tendency towards grouping of the elements $\{z_n\}_{n \geq 1}$ along the real axis of the complex plane.

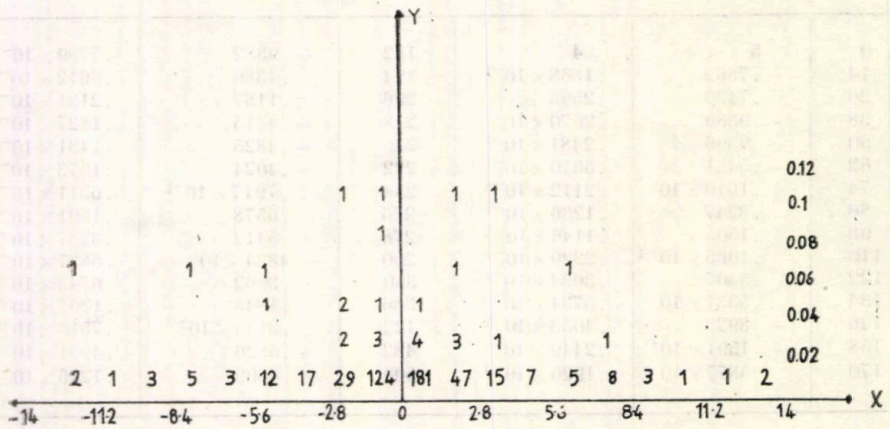


Fig. 1

REFERENCES

1. *K. B. Athreya, P. E. Ney*, Branching processes, Berlin, Heidelberg, New York, Springer 1972.
2. *R. Bellman*, Limit theorems for non-commutative operations I, Duke Math. J., vol. 21 491–500 (1954)
3. *H. Furstenberg, H. Kesten*, Products of random matrices, Ann. Math. Statist. 31, 457–469 (1960)
4. *H. Furstenberg*, Noncommuting random products, Trans. Amer. Math. Soc., 108, 377–428 (1963).
5. *J. Hajnal*, On products of non-negative matrices, Math.Proc. Camb. Phil. soc. 79, 521–530, (1976)
6. *P. Halmos*, Lectures on ergodic theory, 1956
7. *M. Iosifescu, S. Grigorescu, G. Oprisan, G. Popescu*, Elements of stochastic modelling, Editura Tehnică, București, 1984.
8. *Ch. Pommerenke*, On asymptotic iteration on analytic functions in the disk, Analysis 1, 45–61 (1981)

Iterația asimptotică a funcției omografice stocastice

Prezenta lucrare se ocupă de comportarea asimptotică a iterației de ordinul n a funcției omografice $f(z) = \dfrac{az + b}{cz + d}$, $a, b, c, d \in C$, $ad - bc \neq 0$ în care coeficienții a, b, c, d sînt variabile aleatoare identic repartizate. Se aplică rezultatele la procesele ramificate.

C.Z.: 522. 783 : 535.2

EVIDENȚIEREA BENZII DE REFLEXIE ÎN CRISTALE LICHIDE COLESTERICE PRIN METODA MATRICILOR 4×4

R. MITROI, CORNELIA MOȚOC*

Se calculează numeric banda de reflexie în cristale lichide colesterice folosind procedeul lui Berreman și Sheffer, bazat pe metoda matricilor 4 × 4. Se obține o relație între lărgimea benzii și indicele de refracție, care are și o formă aproximativă identică cu relația dedusă de de Vries.

1. Introducere

Proprietățile optice caracteristice ale cristalelor lichide colesterice reflexia selectivă și puterea rotatorie mare, au suscitat un larg interes atît aplicativ cît și teoretic.

Primul model elaborat pentru explicarea proprietăților optice ale cristalelor lichide colesterice a fost propus de Oseen [1]; ulterior de Vries [2] a dezvoltat un model similar care a permis explicarea fenomenului de reflexie selectivă precum și deducerea unei expresii pentru puterea rotatorie. Ambele modele se limitează la cazul incidenței normale a luminii pe cristalul colesteric.

Ulterior au fost dezvoltate diferite modele teoretice pentru a descrie aspectele obținute în cazul incidenței oblice [3,4]. Dintre acestea menționăm modelul Berreman-Scheffer [3], care se bazează pe metoda matricilor 4 × 4 inițiată de Teitler și Henvis [5] și aplicată de aceștia la strate omogene de medii anizotrope.

Lucrarea își propune aplicarea modelului Berreman-Scheffer pentru a evidenția prezența unei benzi de reflexie în cristale lichide colesterice. Totodată este dedusă și relația între lărgimea benzii de reflexie și indicele de refracție.

2. Modelul Berreman-Scheffer

Se consideră că unda electromagnetică incidentă pe un cristal lichid colesteric este în planul xOz (axa Oz fiind paralelă cu axa elicei colesterice), adică de forma:

$$\psi(x, z, t) = \psi(z) \exp i(kx - \omega t) \tag{1}$$

Notînd cu E_x, E_y, H_x, H_y componentele cîmpului electric respectiv magnetic și cu ε_{ij} tensorul permitivității dielectrice, propagarea acestor unde în medii dielectrice și nemagnetice este descrisă de ecuațiile lui Maxwell, care pot fi puse sub următoarea formă matriceală:

$$\frac{\partial}{\partial z}\begin{pmatrix} E_x \\ iH_y \\ E_x \\ -iH_x \end{pmatrix} = \frac{\omega}{c}\begin{pmatrix} \left(-i\frac{Kc\varepsilon_{xz}}{\varepsilon_{zz}}\right) & 1-\frac{1}{\varepsilon_{zz}}\left(\frac{Kc}{\omega}\right)^2 & -i\frac{Kc}{\omega}\frac{\varepsilon_{yx}}{\varepsilon_{zz}} & 0 \\ \left(-\varepsilon_{xx}+\frac{\varepsilon_{xz}}{\varepsilon_{zz}}\right) & -i\frac{Kc}{\omega}\frac{\varepsilon_{xz}}{\varepsilon_{zz}} & \frac{\varepsilon_{xz}\varepsilon_{yz}}{\varepsilon_{zz}}-\varepsilon_{xy} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ \left(\frac{\varepsilon_{xz}\varepsilon_{yz}}{\varepsilon_{zz}}-\varepsilon_{xy}\right) & -i\frac{Kc\varepsilon_{yz}}{\omega\varepsilon_{zz}}\frac{\varepsilon_{yz}}{\varepsilon_{zz}} & -\varepsilon_{yy}+\left(\frac{Kc}{\omega}\right)^2 & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} E_x \\ iH_y \\ E_y \\ -iH_x \end{pmatrix} \tag{2}$$

* Asist. dr. ing.; Prof. dr. fiz., catedră Fizică

(2) se poate pune şi sub forma restrînsă :

$$\frac{c}{\omega}\frac{\partial\psi(z)}{\partial z} = i\Delta(z)\ \psi(z) \tag{3}$$

unde $\Delta(z)$ este matricea de propagare.

Dacă pe un interval restrîns δz, $\Delta(z)$ este aproximativ constant, ecuaţia (3) are patru soluţii de forma :

$$\psi_j(\delta z) = e^{iq_j\delta z}\ \psi_j(0) \tag{4}$$

unde cele patru valori ale numărului de undă q_j rezultă din ecuaţia seculară :

$$\mathrm{Det}\left(\frac{\omega}{c}\Delta - qI\right) = 0 \tag{5}$$

$I = 4 \times 4$ fiind matricea unitate.

Dacă $\Delta(z)$ nu depinde de z într-un interval finit h în direcţia axei Oz, integrînd ecuaţia (3) se obţine o soluţie de forma :

$$\psi(z+h) = P(z, h)\ \psi(z) = e^{(ih\omega\Delta/c)}\ \psi(z) \tag{6}$$

unde $P(z, h)$ este matricea locală de propagare.

Considerînd o lungime $L = zh$, egală cu semipasul elicei colesterice, pentru care $\Delta(z)$ este constant pe lungimea h dar variază cu L se poate afirma că :

$$\psi(z+L) = F(z, L)\psi(z) \tag{7}$$

fapt care permite determinarea formei generale a matricei de propagare. Se arată că [5] o bună aproximaţie este :

$$F(z,L) = P(z+L-h, h)\ P(z+L-2h, h)\ldots P(z+h, h)\cdot P(z, h) \tag{8}$$

Periodicitatea spaţială determinată pentru $L = p/2$ determină o periodicitate şi pentru tensorul permitivităţii dielectrice ; atunci :

$$\Delta(z+L) = \Delta(z); \qquad P(z+L, h) = P(z, h) \tag{9}$$

de unde :

$$\psi(z+NL) = F(NL)\ \psi(z) = F^N(L)\ \psi(z) \tag{10}$$

Conform consideraţiilor lui Oseen [1], la cristale lichide colesterice, tensorul permitivităţii dielectrice poate fi pus sub forma :

$$\overline{\overline{\varepsilon}} = \begin{pmatrix} \overline{\varepsilon} + \cos(2\beta z) & \sin(2\beta z) & 0 \\ \delta \sin(2\beta z) & \overline{\varepsilon} - \cos(2\beta z) & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_3 \end{pmatrix} \tag{11}$$

unde $\bar{\varepsilon} = (\varepsilon_{\parallel} + \varepsilon_{\perp})/2$, $\delta = (\varepsilon_{\parallel} - \varepsilon_{\perp})/2$, $\beta = 2\pi/p$, p fiind pasul elicei colesterice, axa elicei fiind paralelă cu Oz. $\varepsilon_{\parallel}$ şi $\varepsilon_{\perp}$ sînt componentele permitivităţii dielectrice în direcţii paralele respectiv perpendiculare pe axa moleculei iar ε_3 componenta paralelă cu Oz.

Adoptînd modelul lui Oseen matricea de propagare devine :

$$\Delta(z) = \begin{pmatrix} 0 & 1 - k_x^2/\varepsilon_3 & 0 & 0 \\ \varepsilon + \delta\cos 2\beta z & 0 & \sin 2\beta z & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ \sin 2\beta z & 0 & \bar{\varepsilon} - k_x^2 - \cos 2\beta z & 0 \end{pmatrix} \tag{12}$$

În condiţiile în care $k_x = 0$ (unda se propagă în direcţia Oz) se pot obţine soluţii analitice pentru ecuaţia (3). Vectorii proprii sînt de forma :

$$\psi = e^{iqz} \begin{pmatrix} A\, e^{i\beta z} + B\, e^{-i\beta z} \\ A'\, e^{i\beta z} + B'\, e^{-i\beta z} \\ A\, e^{i\beta(z-\pi/2\beta} + B\, e^{-i\beta(z-\pi/2\beta)} \\ A' e^{i\beta(z-\pi/2\beta)} + B' e^{-i\beta(z-\pi/2\beta)} \end{pmatrix} =$$

$$= e^{i(q+\beta)z} \begin{pmatrix} A \\ A' \\ -iA \\ -iA' \end{pmatrix} + e^{i(q-\beta)z} \begin{pmatrix} B \\ B' \\ -iB \\ -iB' \end{pmatrix} \tag{13}$$

Înmulţind (13) cu (12) se obţine :

$$\Delta\psi = e^{i(q+\beta)z} \begin{pmatrix} A' \\ \bar{\varepsilon}A + \delta B \\ -iA' \\ -i(\bar{\varepsilon}A + \delta B) \end{pmatrix} + e^{i(q-\beta)z} \begin{pmatrix} B' \\ \varepsilon B + \delta A \\ iB' \\ i(\varepsilon B + \delta A) \end{pmatrix} \tag{14}$$

Pe de altă parte, diferenţiind (13) rezultă :

$$-i\frac{c}{\omega}\frac{\partial\psi}{\partial z} = e^{i(q+\beta)z} \begin{pmatrix} A \\ A' \\ -iA \\ -iA' \end{pmatrix} \frac{c}{\omega}(q+\beta) + e^{i(q-\beta)z} \begin{pmatrix} B \\ B' \\ iB \\ iB' \end{pmatrix} \frac{c}{\omega}(q-\beta) \tag{15}$$

BUDAPESTI MŰSZAKI FŐISKOLA KÖNYVTÁRA 1848

Din (3) rezultă că membrul stîng al ecuaţiilor (14) şi (15) este acelaşi; atunci:

$$A' = (q + \beta) Ac/\omega$$

$$B' = (q - \beta) Bc/\omega$$

$$\bar{\varepsilon} A + \delta B = (q + \beta) A'c/\omega \tag{16}$$

$$\bar{\varepsilon} B + \delta A = (q - \beta) B'c/\omega$$

Se obţine astfel un sistem omogen de patru ecuaţii cu patru necunoscute a cărei condiţie ca soluţiile să fie diferite de zero este:

$$\begin{vmatrix} \bar{\varepsilon} - (q + \beta)c/\omega^2 & \delta \\ \delta & \bar{\varepsilon} - (q - \beta)c/\omega^2 \end{vmatrix} = 0 \tag{17}$$

şi conduce la următoarele valori proprii pentru q:

$$q_i = \pm \left\{ \beta^2 \pm 2\beta(\omega/c) \left[\bar{\varepsilon} + \left(\frac{\delta\omega}{c\bar{\varepsilon}} \right) / 4\beta^2 \right]^{1/2} + (\omega/c)^2 \bar{\varepsilon} \right\}^{1/2} \tag{18}$$

Ţinînd cont că $\omega = 2\pi c/\lambda$ iar $\beta = 2\pi/p$, (18) se mai poate scrie:

$$q_i = \pm \frac{2\pi}{p} \left[1 \pm \frac{2p}{\lambda} \left(\bar{\varepsilon} + \frac{\delta^2 p^2}{4\lambda^2} \right)^{1/2} + p^2 \bar{\varepsilon}/\lambda^2 \right]^{1/2} \tag{19}$$

3. Aplicaţii

Calculul lărgimii benzii de reflexie

Ecuaţia (18) are patru soluţii dintre care două devin imaginare într-un anumit domeniu. În vederea unor evaluări cantitative ea a fost scrisă sub forma:

$$q_i^2 = \frac{4\pi^2}{p^2} \left[1 \pm \frac{2p}{\lambda} \left(\bar{\varepsilon} + \frac{\delta^2 p^2}{4\lambda^2} \right)^{1/2} + p^2 \bar{\varepsilon}/\lambda^2 \right] \tag{20}$$

care, cu ajutorul unui program de calcul adecvat [7] a fost susceptibilă unor evaluări numerice.

Alegînd pentru constantele de material valorile $\bar{\varepsilon} = 2{,}745$, $\delta = 0{,}315$ şi $p = 410$ nm, s-a reprezentat grafic $q_i^2 = q_i^2(\lambda)$; (s-a ales semnul minus în paranteza din expresia (20)). Rezultatele sînt reprezentate grafic în fig. 1.

Se constată că în intervalul cuprins între $\lambda_{min} = 639{,}5$ nm şi $\lambda_{max} = 717$ nm, vectorii de undă q devin imaginari, ceea ce înseamnă că aceste moduri de vibraţie sînt atenuate. Cum pentru cristalele lichide colesterice $\bar{\varepsilon}$ este real, lumina incidentă care excită moduri atenuate este total reflectată.

Apare o bandă de reflexie cuprinsă între valorile λ_{max} şi λ_{min}, adică definită de relaţia $q_i^2 \leqslant 0$.

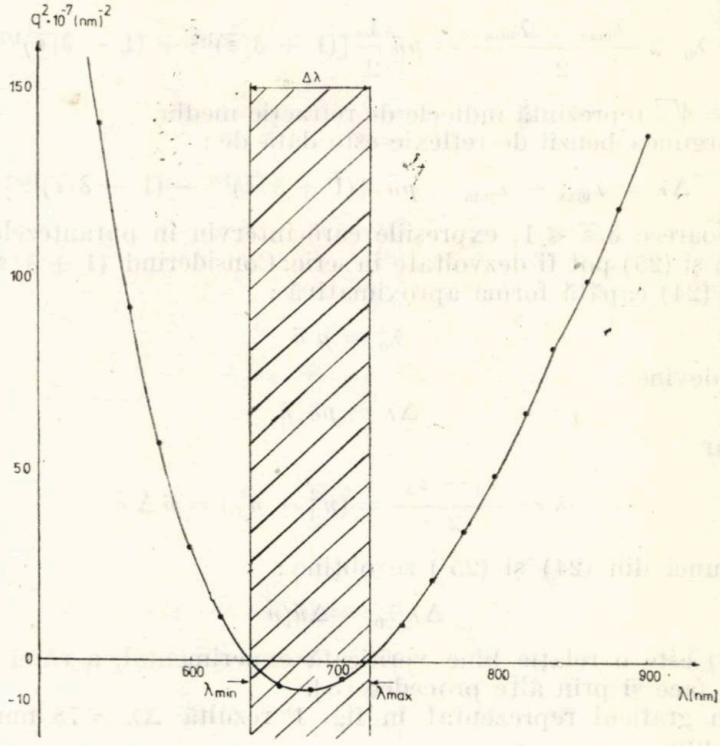


Fig. 1

Relaţia dintre lărgimea benzii de reflexie şi indicele de refracţie

Vom arăta că din (18) se obţine o relaţie între lungimea de undă a centrului benzii de reflexie, şi indicele de refracţie.

Notînd $\omega/c = K$, cu condiţia $q_i = 0$, din relaţia (18) se obţine după cîteva transformări :

$$K^2 (\delta^2 - \bar{\varepsilon}^2) + 2\beta^2 \bar{\varepsilon} K^2 - \beta^4 = 0 \tag{21}$$

adică o ecuaţie bipătrată în K ale cărei soluţii sînt :

$$K_{1,2} = \pm \frac{\beta}{\sqrt{\bar{\varepsilon} - \delta}} \quad ; \quad K_{3,4} = \pm \frac{\beta}{\sqrt{\bar{\varepsilon} + \delta}} \tag{22}$$

Valorile K pozitive corespund undei directe; pentru acestea lungimile de undă corespunzătoare vor fi :

$$\lambda_1 = \frac{2\pi}{k_1} = p\sqrt{\bar{\varepsilon} - \delta} \quad ; \quad \lambda_3 = \frac{2\pi}{k_3} = p\sqrt{\bar{\varepsilon} + \delta} \tag{23}$$

Aceste valori corespund marginilor benzii de reflexie Bragg, cuprinsă între $\lambda_1 = \lambda_{min}$ şi $\lambda_3 = \lambda_{max}$. Mijlocul benzii va fi definit prin valoarea λ_0 a lungimii de undă :

$$\lambda_0 = \frac{\lambda_{max} + \lambda_{min}}{2} = p\bar{n}\,\frac{1}{2}\,[(1 + \delta/\bar{\varepsilon})^{1/2} + (1 - \delta/\bar{\varepsilon})^{1/2}] \qquad (24)$$

unde $\bar{n} = \sqrt{\bar{\varepsilon}}$ reprezintă indicele de refracţie mediu.

Lărgimea benzii de reflexie este dată de :

$$\Delta\lambda = \lambda_{max} - \lambda_{min} = p\bar{n}\ [(1 + \delta/\bar{\varepsilon})^{1/2} - (1 - \delta/\bar{\varepsilon})^{1/2}] \qquad (25)$$

Deoarece $\delta/\bar{\varepsilon} \ll 1$, expresiile care intervin în parantezele din relaţiile (24) şi (25) pot fi dezvoltate în serie. Considerînd $(1 + \delta/\bar{\varepsilon})^{1/2} = 1 + \delta/2\bar{\varepsilon}$, (24) capătă forma aproximativă :

$$\lambda_0 = p\,\bar{n} \qquad (26)$$

iar (25) devine :

$$\Delta\lambda = p\delta/\bar{n} \qquad (25')$$

Dar :

$$\delta = \frac{\varepsilon_{\parallel} - \varepsilon_{\perp}}{2} = (n_{\parallel}^2 - n_{\perp}^2) = \bar{n}\,\Delta\,\bar{n} \qquad (26')$$

Atunci din (24) şi (25') se obţine :

$$\Delta\lambda/\lambda_0 = \Delta\bar{n}/\bar{n} \qquad (27)$$

(27) este o relaţie bine verificată experimental, a cărei justificare se poate face şi prin alte procedee [8].

Din graficul reprezentat în fig. 1 rezultă $\Delta\lambda = 78$ nm iar $\lambda_0 = 679{,}5$ nm.

Calculînd cu formulele aproximative (26) şi (25') se obţine $\Delta\lambda = 78{,}1$ nm iar $\lambda_0 = 679{,}3$ nm.

Concordanţa dintre valorile $\Delta\lambda$ şi λ_0 obţinută în cele două cazuri confirmă faptul că relaţiile (25) şi (26') sînt suficient de exacte.

BIBLIOGRAFIE

1. *C. W. Oseen*, Trans. Faraday Soc. *29*, 833 (1933)
2. *H. de Vries*, Acta Cryst. *4*, 219 (1951)
3. *D. W. Berreman, T. J. Scheffer*, Mol. Cryst. Liq. Cryst. *11*, 395 (1970)
4. *R. Dreher, G. Meier*, Phys. Rev. *A8*, 1616 (1973)
5. *S. Teitler, B. W. Henvis*, J. Opt. Soc. Amer. *60*, 830 (1970)
6. *D. Berreman*, J. Opt. Soc. Amer. *62*, 502 (1972)
6. *D. Berreman*, J. Opt. Soc. Amer. *62*, 502 (1972)
7. *R. Mitroi*, „Contribuţii la studiul proprietăţilor fizice şi aplicaţiilor industriale ale unor cristale lichide", Teză de doctorat, Institutul Politehnic Bucureşti, 1986.
8. *S. Chandrasekhar*, „Liquid Crystals", Cambridge Univ. Press, 1977 pp. 218—220.

The Reflection Band in Cholesteric Liquid Crystals as Revealed by the 4×4 Matrix Formulation

The reflection band in cholesteric liquid crystals is numerically calculated by using the procedure of Berreman and Sheffer based on the 4 × 4 matrix formulation. A relationship between the band width and the refraction index is deduced, which appoximates to the de Vries relation.

C.Z. : 668.813.7

STRUCTURA ELECTRONICĂ A COMPLECȘILOR CLORANILULUI CU AMINE AROMATICE

MIHAELA BUGEANU*

Complecșii cloranilului cu amine aromatice sînt menționați în literatură, ei fiind caracterizați ca tip de complecși slabi, care pot evolua, în anumite condiții, în produși de reacție. Aplicațiile practice ale acestor complecși sînt prezentate de numeroase studii.

Studiul nostru se referă la caracterizarea acestor complecși din punctul de vedere al stabilității și polarității lor, datele experimentale fiind corelate cu structura lor electronică.

Introducere

Complecși ai cloranilului cu amine alifatice au fost descoperiți de Chandra și Chakrabarty [1] înaintea anului 1962.

Lucrări ulterioare pun în evidență alte tipuri de complecși ai cloranilului și anume cu donori amine aromatice [2], complecși slabi, identificați după banda de transfer de sarcină situată între 500—650 nm.

Stabilitatea acestor complecși este mică, constantele de stabilitate și entalpiile corespunzătoare situîndu-i în clasa complecșilor slabi.

Studii mai lărgite (pe alte amine aromatice) au pus în evidență formarea unor complecși ionici [3], manifestînd diferite proprietăți electrice interesante [4] ca și posibilitatea de a se transforma în produși de reacție la presiuni mari [5].

O analiză teoretică a legăturii în acești complecși nu s-a efectuat încă cu excepția unor lucrări referitoare la sistemul anilină-clorani[1].

În solvenți cu polaritate ridicată, complecșii cloranilului cu amine pot evolua în produși, după reacții de substituție cu intermediari complecși σ [6].

Se arată că abilitatea de reacție este strîns corelată cu densitatea de sarcină de pe azotul aminic [8].

Avînd în vedere importanța teoretică și practică a acestei clase de complecși, în lucrarea de față se urmărește realizarea unei analize a structurii electronice a complecșilor menționați avîndu-se în vedere că donorul nu este nici n, nici π, electronul ce migrează fiind delocalizat pe ciclul benzenic.

Parte experimentală

Măsurătorile efectuate s-au realizat cu amine pure și cloranil purificat prin resublimare din acetonă (punct topire 290°C). Solvenții au fost distilați și uscați pe $CaCl_2$ și au constantele din literatură.

Pentru măsurările spectrofotometrice s-a utilizat un Specord UV—VIS și IR, constanta dielectrică măsurîndu-se cu un dielcometru Oehme

* Asist., catedra Fizică

600 RL şi indicele de refracţie cu un refractometru Abbé. S-a lucrat termostat cu o precizie de 0,1°C iar soluţiile utilizate sînt în domeniul de concentraţie de 10^{-3} mol/l pentru acceptor şi 10^{-2} mol/l pentru donor.

Rezultate experimentale şi discuţii

Complecşii sînt puşi în evidenţă prin banda de transfer de sarcină situată între 500—700 nm. Banda este asimetrică difuză, indicînd că este vorba de complecşi slabi, chiar de contact.

Maximele ($h\nu$ CT) verifică relaţia liniară în raport cu I_p (potenţialul vertical de ionizare) al donorului.

În funcţie de polaritatea solventului se remarcă deplasări batocrome, după cum se poate urmări în tabelul 1.

Tabelul 1

$\lambda_{max\ CT}$ pentru complecşi cloranil-amine aromatice în diferiţi solvenţi (în nm)

Complex	Dioxan	Tetraclorură de carbon	Cloroforom	Diclor metan	Alcool metilic
Anilină. Cloranil	561	563	565	572	581
N-Metilanilină. Cloranil	601	602	610	615	620
N,N-dimetilanilină. Cloranil	610	615	660	672	680
o-Toluidină. Cloranil	585	592	595	601	603
p-Toluidina. Cloranil	602	603	605	610	615
o-Anisidină. Cloranil	603	610	615	620	632
p-Anisidina. Cloranil	601	605	612	618	621
Difenil-amina. Cloranil	620	625	630	631	652
Trifenil-amina. Cloranil	610	612	618	620	625

Acest efect s-a datora unei scăderi energetice a părţii repulsive din starea excitată şi a unei interacţiuni cu solventul mai puternic a stării dative.

În fig. 1 este dată dependenţa liniară ($h\nu\ CT = f(I_p)$) pentru donori amine.

Studiile spectrofotometrice evidenţiază două tipuri de complecşi; ai trifenil aminei unul cu raportul stoichiometric 1 :1, cu maxim de absorbţie $\lambda_{CT} = 640$ nm şi celălalt cu raportul stoichiometric 1 :2 şi maximul de absorbţie $\lambda_{CT} = 710$ nm.

Se arată pentru complexul orto-anisidină-cloranil un efect „orto" şi anume λ_{max}CT este mai mare ca în cazul p-anisidinei. Acest efect s-ar datora cuştii de solvent care acţionează ca nivelator.

Constantele de stabilitate sînt determinate după metoda Benesi-Hildebrand şi după o metodă originală.

Ele pot fi urmărite în tabelul 2.

Toate aceste constante reflectă mica stabilitate a complexului şi ele variază cu bazicitatea.

Energiile libere măsurate după metoda Van't Hoff situează aceşti complecşi, între complecşii de tip π slabi.

Tabelul 2

Constantele de stabilitate (l mol^{-1}) la 25°C în solvent tetraclorură de carbon şi energiile libere la 25° C (kcal/mol)

Complex	K_{BH}	K*[8]	$-\Delta G_{298°C}$
Anilina-Cloranil	3,65	3,62	0,852
N-Metilanilină. Cloranil	1,95	1,98	0,621
N,N-Dimetilanilina. Cloranil	2,01	2,02	0,781
o-Toluidina. Cloranil	1,85	1,87	0,543
p-Toluidina. Cloranil	2,25	2,28	0,812
o-Anisidina. Cloranil	3,01	3,05	0,915
p-Anisidina. Cloranil	5,85	5,04	0,982
Difenilamina. Cloranil	1,6	1,7	0,415
Trifenilamina. Cloranil	1,2	1,25	0,318

Momentele dipolare au fost măsurate în dioxan, după metoda Guggenheim şi sînt prezentate în tabelul 3.

Valorile mici ale acestor momente dipolare indică o polaritate redusă şi un grad mic de transfer de sarcină între molecule.

Grupările cu efect — I din moleculă (grupările metil sau metoxi) contribuie la o mărire a densităţii de sarcină pe azot şi o micşorare a densităţii pe ciclul aminic şi prin urmare o mărire a sarcinii transferate şi o creştere a polarităţii complexului.

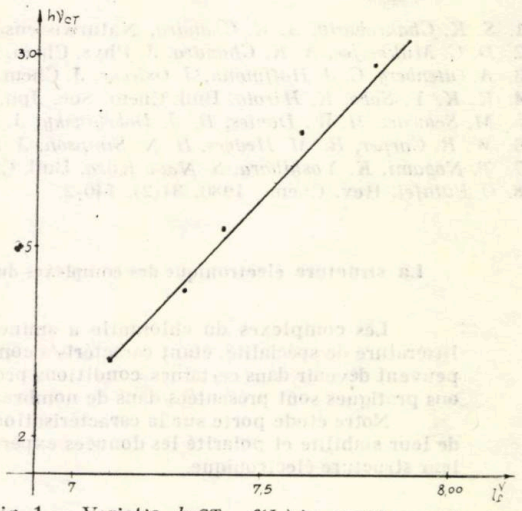


Fig. 1 — Variaţia $h\nu_{CT} = f(I_f)$ în cazul complecşilor cloranilului cu donor amine aromatice

În cazul complecşilor difenil-aminei şi trifenil-aminei se observă o micşorare a polarităţii şi a sarcinii transferate, datorită neplanarităţii moleculelor şi orientare nefavorabilă a momentului de transfer.

Tabelul 3

Momentele dipolare (în Debye) măsurate la 25° C în solvent dioxan

Complex	μ_{exp}
Anilină. Cloranil	4,82
N-Metilanilină. Cloranil	5,82
N,N-Dimetilanilină. Cloranil	6,01
o-Toluidină. Cloranil	5,72
p-Toluidină. Cloranil	6,05
o-Anisidină. Cloranil	6,20
p-Anisidină. Cloranil	7,10

Frecvența ν_{CT} în gaz a fost comparată cu cea obținută experimental prin analiză Katritzki și se remarcă o bună concordanță.

Analiza Murell efectuată de noi asupra acestor complecși slabi a arătat că este vorba de complecși cu parțial caracter de contact. Măsurători în soluții cu vîscozitate variabilă indică același lucru.

Măsurătorile în soluții cu vîscozitățile diferite s-au realizat pe banda CT a unor complecși din seria menționată.

În concluzie se poate spune că acești complecși luați în studiu sînt complecșii π slabi cu parțial caracter de contact, sarcina transferîndu-se de pe amină (parțial localizată pe azot) pe cilul cloranilului cu localizare pe atomul de oxigen.

BIBLIOGRAFIE

1. *S. K. Chakrabarty, A. K. Chandra,* Naturwissenschaften 49, 206 (1962).
2. *D. C. Mukherjee, A. K. Chandra,* J. Phys. Chem. 68(3) 477 (1964).
3. *A. Ottenberg, C. J. Hoffmann, J. Osiecke,* J. Chem. Phys., 38, 1898 (1963).
4. *K. K. Y. Sabo, K. Hirata,* Bull. Chem. Soc. Jpn. 37(9), 1391 (1964).
5. *M. Schwarz, H. W. Davies, B. J. Dobrainsky,* J. Chem. Phys. 40(11) 3257 (1964).
6. *W. R. Carper, R. M. Hedges, H. N. Simpson,* J. Phys. Chem. 69(5) 1707 (1965).
7. *T. Nogami, K. Yoshihara, S. Naga Kura,* Bull. Chem. Soc. Jpn., 1972, 45(1), 122.
8. *O Butufei,* Rev. Chem., 1980, 31(2), 140-2.

La structure électronique des complexes du chloranile à amines aromatiques

Les complexes du chloranile à amines aromatiques sont inclus dans la littérature de spécialité, étant caractérisés comme type de complexes stables qui peuvent devenir dans certaines conditions produits de réactions. Leurs applications pratiques sont présentées dans de nombreuses études.

Notre étude porte sur la caractérisation de ces complexes du point de vue de leur stabilité et polarité les données expérimentales étant en corrélation avec leur structure électronique.

C.Z. : 669.24 : 669.781

CERCETĂRI PRIVIND NATURA ȘI CONSTITUȚIA FIZICO-CHIMICĂ A FAZELOR UNUI PREALIAJ DE TIP Ni-B

MARIA PETRESCU, MIHAIELA ISAC, AL. BĂDESCU, MARIANA CĂLIN, V. OLTEAN*

Lucrarea urmărește caracterizarea microstructurală privind natura și constituția fizico-chimică a fazelor prezente în prealiajul de tip Ni — B14,6, utilizat la elaborarea unor aliaje de tip Ni—Al—B—Fe—Si—C, din care prin atomizare se obțin pulberile pentru metalizare.

În producerea pulberilor autofluxate de metalizare intervine problema alierii cu bor în procente de 1,2—3,5%.

Avînd în vedere, punctul de topire, densitatea și forma de prezentare a borului, se exclude alierea directă și devine necesară alierea cu prealiaj pe bază de bor. S-a elaborat astfel prealiajul Ni—B14,6 (în urma testării comportării mai multor compoziții obținute prin varierea conținutului de bor de la 4 la 17%)- prealiaj care fixează bine borul în aliajele de tip NiCrBFeSiC, din care prin atomizare, se obțin pulberile pentru metalizare.

Considerăm utilă prezentarea naturii și constituției fizico-chimice a fazelor prezente în prealiajul de tip Ni-B 14,6 referințele din literatura tehnică privind caracterizarea microstructurală a acestor prealiaje fiind restrînse.

Materiale și metodică de cercetare

Compoziția chimică a prealiajului de tip Ni-B14,6 este prezentată în tabelul 1.

Prealiajul a fost obținut aluminotermic, cu aport de căldură furnizat într-un cuptor cu flacără. Colectarea prealiajului s-a făcut scurgînd masa reacționată din creuzet printr-un orificiu practicat în acesta cît și în fundul cuptorului. Masa șarjelor a fost de cca. 5 kg.

Caracterizarea prealiajului prezentat a fost realizată prin corelarea studiilor privind natura fazelor realizate pe diagramele de echilibru (specifice sistemului analizat), cu analize microstructurale și microroentgenospectrale realizate pe o microsondă de tip JEOL JxA-5A, cu analize roentgenostructurale prin difracția razelor X realizate pe un difractometru

* Prof. dr. ing.; Șef lucrări dr. ing., catedra Metalurgie fizică; Ing., I.A.M.N.; Asist. ing.; Asist. ing., catedra Metalurgie fizică.

Compoziția chimică *Tabelul 1*

Prealiaj tip	Compoziția chimică [%]				
	B	Al	Fe	Si	Ni
Ni — B14,6	14,6	2,8	0,86	1,8	rest

tip „DRON 3" utilizînd radiație CoKα cu $\lambda = 1{,}78$Å, filtrată cu Fe, precum și analize de microscopie optică și determinări de microduritate Vickers (utilizînd sarcina de 40 gf și timp de încercare 30 sec.).

Rezultate și concluzii

Analizele microstructurale și microroentgenospectrale realizate cu microsonda electronică s-au concretizat prin imagini de compoziție obținute cu electroni secundari, realizate prin baleierea probei cu un fascicul primar la tensiunea de 24 KV și imagini de raze X pentru evidențierea distribuției aluminiului, siliciului, fierului, nichelului.

Imaginea de compoziție (v. fig. 1 a la mărire 400 :1) evidențiază un compus de culoare neagră, stelat, zone de culoare cenușie deschis reprezentate de amestec mecanic eutectic punctiform-globular și constituenți albi cu morfologie aciculară sau poliedrică.

Din analiza imaginilor de raze X privind distribuția pentru Al,

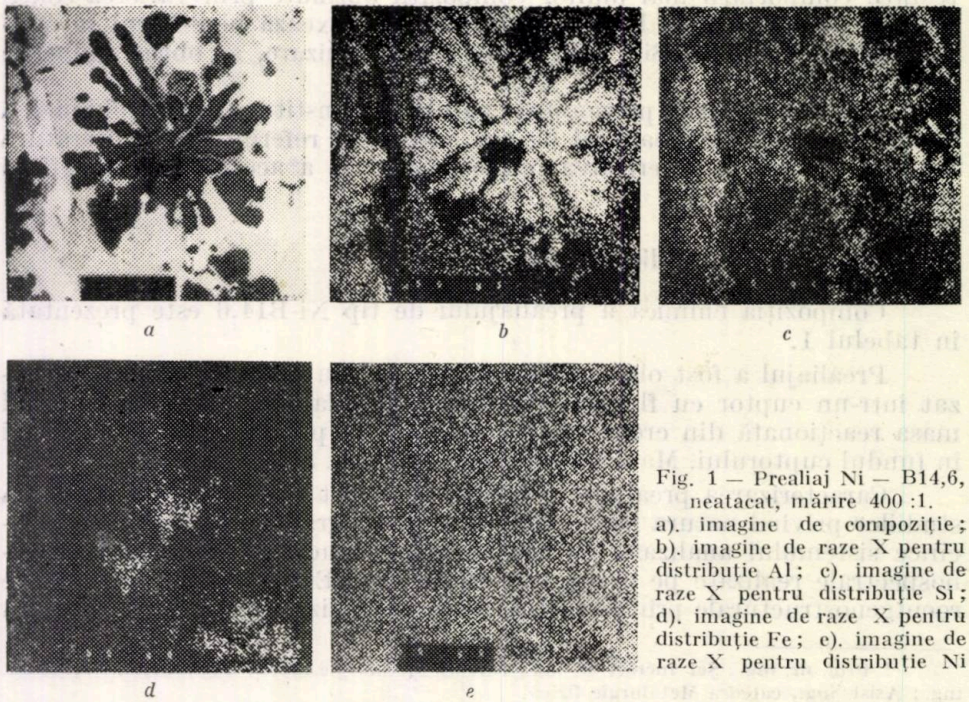


Fig. 1 — Prealiaj Ni — B14,6, neatacat, mărire 400 :1.
a). imagine de compoziție; b). imagine de raze X pentru distribuție Al; c). imagine de raze X pentru distribuție Si; d). imagine de raze X pentru distribuție Fe; e). imagine de raze X pentru distribuție Ni

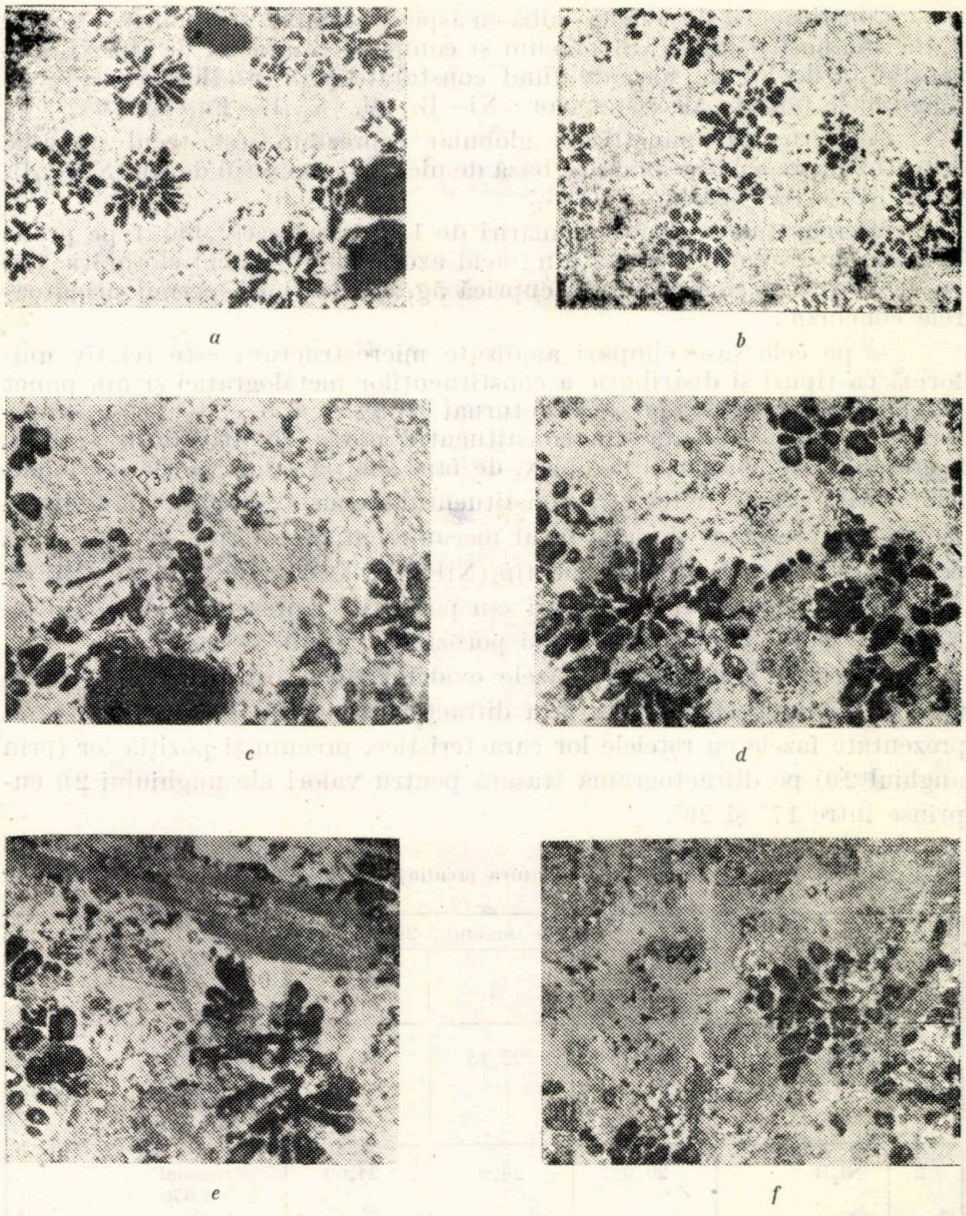


Fig. 2 — Prealiaj Ni — B14,6, atacat, imagini de microscopie optică.
a, b — mărire 150 :1, cîmpuri I, II; c, d, e,f — mărire 4001, cîmpuri III—IV.

Compusul stelat, de culoare neagră este pe bază de Ni, Al, Fe, respectiv B, deci compușii complecși $(NiFe)_2B$ și $(NiFe)_3B$, pete negre pe compușii Ni_5AlB_4 și $(NiFe)_8AlB_{11}$ (posibilitățile lor de formare fiind constatate prin studiile realizate pe diagramele binare și ternare ale sistemelor: Ni—B, [1], [2], [3], Ni—B—Al, [4], Ni—Al—Fe, [5].

Constituenții de culoare albă cu aspect acicular sau poliedric reprezintă compușii B_4Si, Ni_2Si precum și compușii complecși de tip Ni_6Si_2B (posibilitățile lor de formare fiind constatate prin studiile realizate pe diagramele ternare ale sistemelor : Ni—B—Si, [5], B—Fe—Si, [6].

Constituentul punctiform globular reprezintă amestecul mecanic eutectic dintre soluția solidă pe bază de nichel și compușii de tip $(NiFe)_3B$, $(NiFe)_2B$, $(NiFe)_8AlB_{11}$, Ni_3AlB_4.

Micrografiile realizate la măriri de 150 :1 respectiv 400 :1 pe probe atacate cu o soluție formată din : acid azotic 20 cm^3, acid clorhidric 100 cm^3, clorură ferică 7g, clorură cuprică 5g, apă 100 cm^3, permit următoarele concluzii :

— pe cele șase cîmpuri analizate microstructura este relativ uniformă ca tipuri și distribuție a constituenților metalografici și din punct de vedere a porozității produsului turnat (v. fig. 2, a, b, c, d, e, f) — microstructura este alcătuită din constituentul negru cu distribuția stelată, reprezentat de compusul complex, de fapt soluția solidă pe baza compușilor $(NiFe)_3B$ și $(NiFe)_2B$, constituentul cenușiu deschis, punctiform globular reprezentat de amestecul mecanic eutectic dintre soluția solidă pe bază de nichel și compușii de tip $(NiFe)_3B$, $(NiFe)_2B$, Ni_5AlB_4, $(NiFe)_8AlB_{11}$, constituenții albi, aciculari sau poliedrici reprezentați de compușii Ni_3Si, Ni_2Si și Ni_6Si_2B precum și porozități de culoare neagră.

Prezența unora dintre fazele evidențiate a fost confirmată și de analiza roentgenostructurală prin difracția razelor X, în tabelul 2 fiind prezentate fazele cu rețelele lor caracteristice, precum și poziția lor (prin unghiul 2θ) pe difractograma trasată pentru valori ale unghiului 2θ cuprinse între 17° și 29°.

Fazele din structura prealiajului Ni—B14,6 *Tabelul 2*

Nr. crt.	Faza	Valorile unghiului 2θ°			Tip rețea, parametrii rețelei, [A°]
		θ_1	θ_2	θ_3	
1	Ni_3B	25,7	22,15	23,4	ortorombic a = 4,382 b = 5,212 c = 6,607
2	Ni_2B	20,9	26,8	24,09	tetragonal a = 4,970 c = 4,235
3	B_4Si	19,3	18,8	12,3	romboedric a = 6,319 c = 12,713
4	Ni_2Si	22,9	26,7	28,7	ortorombic
5	Ni_3Si	25	26,3	26,7	c.f.c.

Valorile determinărilor de duritate cu microsarcini (40 gf și timp de încercare 30 sec.), realizate în microzonele prezentate și indexate în fig. 2 sînt prezentate în tabelul 3.

Tabelul 3

Index microzonă	Valoare HV 0,04/30
1	570
2	570
3	570
4	570
5	316
6	446
7	858
8	282
9	214

Valorile de duritate sînt împrăștiate pe un domeniu larg.

Amestecul mecanic eutectic are microdurități cuprinse între 316 HV 0,04/30 și 858 HV 0,04/30.

Valorile mici se obțin în microzonele în care predomină eutecticul fin și relativ sărac în compuși pe bază de Ni, B, Al, iar valorile mari se obțin în zonele cu eutecticul mai grosolan, mai bogate în particule grobe de compus sau în apropierea unei microzone cu compus individualizat.

Microzonele alcătuite din constituentul alb (de compuși Ni_6Si_2B, B_4Si, Ni_2Si, Ni_3Si) au toate duritatea de 570 HV 0,04/30.

Microdurităţile realizate pe compușii de culoare neagră au valori mici (ex. amprenta nr. 9 corespunde valorii de 214 HV), deoarece compușii sînt friabili și se sfărîmă local.

În concluzie prealiajul Ni—B14,6 are structură uniformă alcătuită din compuși fragili de tip Ni_3B, Ni_2B cu substituție parțială de fier, compuși de tip B_4Si, Ni_2Si, Ni_3Si sau compuși complecși de tip Ni_5AlB_4 respectiv $(NiFe)_8AlB_{11}$, în proporție majoritară, însoțiți de o rețea de porozități și amestec mecanic eutectic punctiform dintre soluția solidă pe bază de nichel și compuși. Compoziția chimică asigură prin natura constituenților, proporția și distribuția lor friabilitatea necesară acestui prealiaj în condițiile utilizării lui la elaborarea aliajelor de tip NiAlBFeSiC, din care prin atomizare se obțin pulberile pentru metalizare.

BIBLIOGRAFIE

1. *R. Flliott*, Constitution of binary alloys, first suppliment, Mc. Graw — Hill Book Company, New-York 1965 pg. 127—134, 117.
2. *I. Eroşenkova, V.G.Oleniceva, L.A.Petrova*, diagrami sostoiania metaliceskih sistem, vipusk, XX, Moskva 1976, pg. 28.
3. *S.P. Alisova, P. B. Budberg*, Diagrami sostoiania metaliceskih sişţem, Vipusk XVII, Moskva 1973, pg. 39.
4. *S. P. Alisova, P. B. Budberg*, Diagrami sostoiania metaliceskih sistem, Vipusk XIX, Moskva, 1976, pg. 98.
5. Metals handbook, vol. 8, Ed. 8-a, Structures and phase diagrams, American Society for Metals, Park Ohio 4073, pg. 325, 370, 394385.
6. *S. P. Alisova, P. B. Budberg*, Diagrami sostoiania metaliceskih sistem, Vipusk XVIII, Moskva 1975, pg. 130.

Recherches concernant la nature et la constitution physique et chimique des phases d'un préalliage Ni — B

L'article présente les caractéristiques microstructurelles concernant la nature et la constitution physique et chimique des phases présentées dans le préalliage Ni — B14,6, utilisé à l'élaboration des alliages Ni—Al—B—Fe—Si—C, desquels on obtient par atomisation les poudres pour métallisation.

C.Z. : 669.295
66.094.3

CERCETĂRI PRIVIND POSIBILITATEA DE SEPARARE A COMPUȘILOR $TiAl_3$, TiB_2 DIN PREALIAJE MODIFICATOARE

M. IENCIU, P. MOLDOVAN, RODICA APOSTOLESCU, LIDIA CRISTEA*

Lucrarea prezintă unele aspecte ale studiului microscopic al compușilor $TiAl_3$, TiB_2 din prealiaje modificatoare AlTi5B1 și AlTi5 și cercetări privind posibilitatea de separare chimică a acestor compuși din prealiaje binare și ternare.

1. Compușii $TiAl_3$ și TiB_2 din prealiaje modificatoare

Modificarea este procesul de îmbunătățire artificială a structurii metalelor și aliajelor și ea favorizează ridicarea caracteristicilor mecanice ale acestora. Calitatea pieselor turnate poate fi îmbunătățită prin introducerea în topitură a unor mici adaosuri de elemente special alese care schimbă integral mersul procesului de solidificare.

Aluminiul și unele din aliajele sale au tendința pronunțată de a forma o structură cu granulație mare în lingouri și piesele turnate. În anumite condiții de turnare și răcire cristalele columnare mari pot să cuprindă întregul volum al metalului sau aliajului elaborat. Produsele de aluminiu cu o asemenea structură au rezistență și plasticitate scăzută și sînt caracterizate prin neuniformitate mare a proprietăților.

În cazul aluminiului și aliajelor sale principiul modificării este satisfăcut de combinațiile chimice $TaAl_3$ (rețea tetragonală cu parametri $a = 5{,}42$ Å și $c = 8{,}53$ Å) și $TiAl_3$ (rețea tetragonală cu parametri $a = 5{,}42$ Å și $c = 8{,}57$ Å), cînd diferența dintre cristalele interatomice nu depășește 4 — 5 %.

În cazul aluminiului și a aliajelor sale, elementele care îndeplinesc în condițiile cele mai bune calități cerute de modificatori sînt : titanul, tantalul, borul, zirconiul, cromul, molibdenul, wolframul, vanadiul și altele, care la concentrații extrem de mici (zecimi și sutimi de procente) formează cu aluminiul combinații chimice stabile și cu temperatură înaltă de topire.

---

* Prof. dr. ing.; Șef lucrări dr. ing.; Conf. dr. ing.; Asist. ing., catedra Metalurgie neferoasă

O atenţie deosebită se acordă în prezent în literatura de specialitate acţiunii complexe a borului, deoarece s-a constatat că atunci cînd sînt prezente în structură boruri de aluminiu, titan, crom, vanadiu sau mangan, gradul de finisare este mult mai mare. Fenomenul se poate explica prin faptul că borurile sînt foarte slabe, au temperaturi înalte de topire şi structura lor cristalină diferă foarte puţin de cea a aluminiului.

În sistemul Al — B au fost puşi în evidenţă doi compuşi : AlB_{12} care apare în aliajele cu peste 4 % B şi AlB_2 cu o structură hexagonală avînd a = 3,01 Å şi c = 3,25 Å. Solubilitatea borului în aluminiu este de 2 % B la 1300°C şi scade foarte puternic, ajungînd la valoarea de 0,09 % B la 730°C. La 1350° C are loc reacţie peritectică

$$L + AlB_{12} = AlB_2 \qquad (1)$$

Solubilitatea titanului şi borului în topitura ternară între 700 şi 1300°C a fost studiată în ipoteza că ea este limitată de reacţia de formare a TiB_2 după următoarea relaţie :

$$\log K = 5{,}25 - \left(\frac{1{,}62 \cdot 10^4}{T}\right), \qquad (2)$$

în care : K este produsul de solubilitate $(Ti)\cdot(B)^2$ şi
T — temperatura absolută, în K.

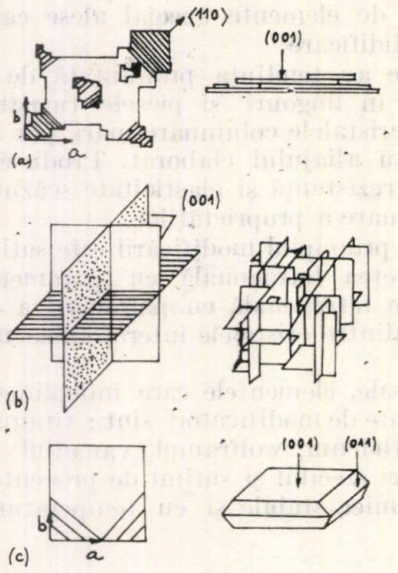


Fig. 1 — Structură cristalină pentru compusul $TiAl_3$ [3]

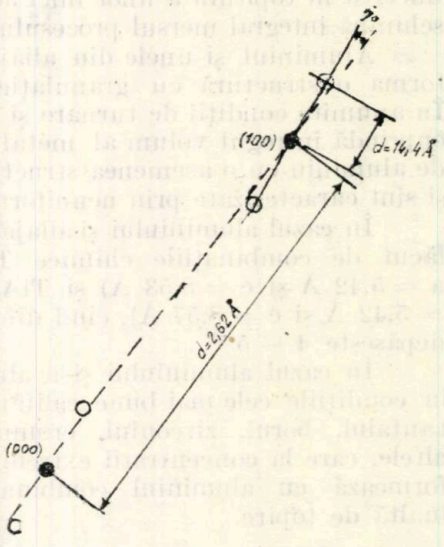


Fig. 2 — Model de difracţie de raze X pentru compusul TiB_2 [3]

Această relație confirmă faptul că titanul și borul sînt în principal prezenți sub formă de TiB_2 și mai puțin ca $TiAl_3$ și AlB_2.

Trebuie menționat că pentru aliajele de aluminiu se lărgește mult răspunsul modificatorilor eficienți : de asemenea, s-a constatat că modificarea este mai avansată cînd în baia metalică se introduc mai multe adaosuri : (Ti+B), (W+Ti), (Ti+Ta), etc.

Ca urmare, aplicarea modificării aluminiului și aliajelor sale au permis :

— îmbunătățirea proprietăților mecanice și uniformitatea lor în secțiunea produsului ;

— ameliorarea proprietăților tehnologice ale aliajului eliminarea aproape integrală a fisurilor în piesele turnate și lingouri, ridicarea capacității de deformare plastică la cald și la rece și sînt create condițiile favorabile pentru intensificarea proceselor de turnare și prelucrare [1, 2].

Studiul aliajelor de Al_3Ti ($a = 5{,}435$ A, $c = 8{,}591$ A) (fig. 1) [3] a arătat că acesta poate prezenta morfologii complet difierite în aliajele intermediare, depinzînd de condițiile în care s-a format și că se pot distinge 3 tipuri : bloc, solzi și petală. Fiecare din aceste tipuri de prezentare ale $TiAl_3$ influențează direct timpul optim de contact. O fază ternară (Al, Ti,)B_2, în care atomii de aluminiu au înlocuit aleatoriu atomii de titan în rețeaua TiB_2 situează parametrii celulari undeva între valorile pentru AlB_2 pur și TiB_2 pur.

Difracția cu raze X a arătat că nu există o fază stabilă (Al, Ti)B_2 în care atomii de aluminiu să fie interschimbabili aleatoriu. Prezența fazelor (Al, Ti)B_2 și AlB_2 în aliajele intermediare Al—Ti—B este rezultatul ordinii, a modului de introducere a elementelor de aliere și a timpului necesar reacției pentru a fi completă. Toate particulele de boruri după un timp oarecare par a se transforma în TiB_2.

Majoritatea particulelor sînt constituite din cristale hexagonale, unele singure altele maclate. Mărimea acestora variază între 0,05 și 3 μm. Modelele de difracție a electronilor și spectrale de raze X ale particulelor studiate au arătat că acestea sînt în special de TiB_2 [3] (fig. 2). Puține cristale hexagonale nu conțin titan și pot fi identificate ca fiind AlB_2.

Cristalele maclate de TiB_2 prezintă o înclinare a striurilor de 60°, 90° ; 120° ; conform teoriei clasice a germinării neomogene acestea ar fi locuri preferențiale pentru formarea germenilor de cristalizare, în cazul formării inițiale a particulelor de boruri.

Studiul cristalelor de Al_3Ti s-a făcut cu raze X. Particulele în formă de petale s-au dovedit a fi constituite din solzi mai mici, cu diametre de 1 μm formate prin maclare. [3].

Borurile se prepară din combinarea directă a metalului cu bor, la temperaturi ridicate (cca. 2000°C). Durităţile şi punctele de topire sînt date în tabelul 1 [4].

Tabelul 1

Temperaturile de topire şi durităţile borurilor mai importante [4].

	TiB_2	VB_2	NbB_2	TaB_2	CrB	WB	ZrB_2	HfB_2
T °C	2900	2100	2900	3000	1550	2850	3000	3060
D	—	8—9	9	8	8—9	9	—	—

Toţi compuşii din această clasă sînt extrem de inerţi din punct de vedere chimic, carbura de titan nefiind atacată de H_2O sau HCl, nici chiar la 600°C.

Figurile (3a, b) prezintă microstructurile compuşilor $TiAl_3$ şi TiB_2.

Fig. 3 a — Microstructuri ale compusului $TiAl_3$ din prealiajul binar AlTi5 (Mărire 363 x)

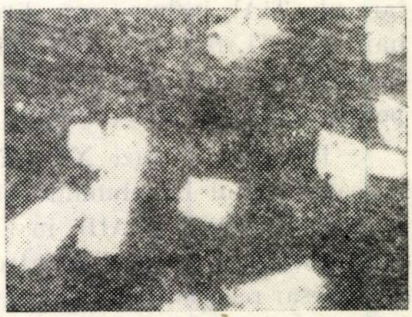


Fig. 3 b — Microstructuri ale compusului TiB_2 din prealiajul ternar AlTi5B1 (Mărire 363 x)

2. Posibilităţi de separare a compuşilor $TiAl_3$, TiB_2 din prealiaje modificatoare

În vederea acestui studiu s-au utilizat diferite soluţii bazice (v. tab. 2). Pe baza experimentărilor se ajunge la următoarele tipuri de reacţii :

$$2\ Al + 2\ NH_4OH \rightarrow Al(NH_4)O_2 + H_2 \quad (3)$$

$$2Al + 2\ Ti + 2\ NaOH + 12\ H_2O \rightarrow 2\ H_4TiO_5 + 2\ AlNaO_2 + 9\ H_2 \quad (4)$$

$$2\ Al + 2\ Ti + 3\ K\ OH + 12\ H_2O \rightarrow 2\ H_4TiO_5 + 2\ AlKO_2 + 9\ H_2 \quad (5)$$

Tabelul 2

Masele de precipitate obținute în urma atacului prealiajelor cu bazele alcaline (timp de contact 1—72 h)

Prealiaj	Nr. probă	Concentrație NaOH %	Masă precipitat g	Concentrație KOH %	Masă precipitat g
AlTiB1	2	30	0,8	30	0,525
	5	25	1,00	25	0,686
	7	20	1,35	20	1,15
	9	15	0,70	15	0,60
	11	10	0,50	10	0,65
	13	7	0,43	7	0,40
	15	5	0,25	5	0,265
	17	3	0,10	3	0,20
	20	2,5	1,05	2,5	1,35
AlTi5	3	30	—	30	3,9
	5	25	—	25	4,00
	7	20	—	20	4,10
	9	15	—	15	4,20
	12	10	0,3	10	—
	14	7	1,1	7	—
	16	5	1,85	5	—
	18	3	1,95	3	—
	20	2,5	2,1	2,5	—

Pe baza reacțiilor (4) și (5) se constată că se obțin precipitate galbene — brun de acid pertitanic (H_4TiO_5) cu gruparea —O—O de oxigen activ.

Randamentele de reacție variază între 6 și 91 %.

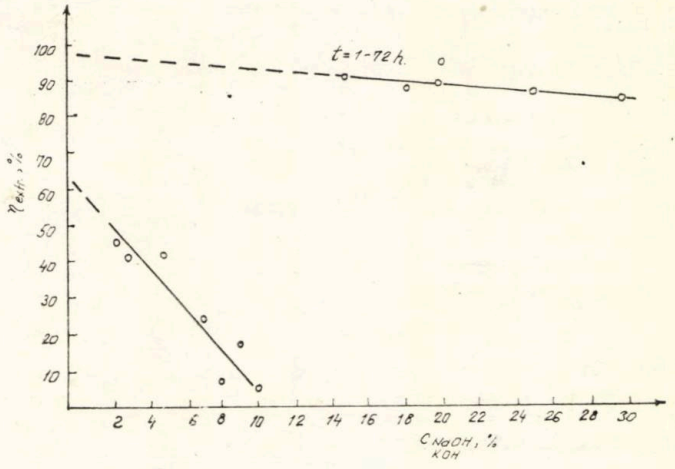


Fig. 4. — Evoluția randamentelor de extracție al compusului $TiAl_3$ cu concentrația bazelor alcaline

În figura 4 se prezintă dependența randamentului de extracție de concentrația bazelor puternice de atac. La concentrații mai scăzute de baze (10 %, 7,5 %, 5 %, 5 %, 3 % și 2,5 %), o parte din aluminat a pre-

cipitat sub formă de hidroxid de aluminiu acoperit de cantități mici de acid β — titanic ($TiO_2 \cdot n\,H_2O$). Aceste precipitate se prezintă sub formă de solzi de culoare gri — cenușie. Posibilitățile de extragere ale compusului $TiAl_3$ din precipitatul obținut în acest caz sînt mai mari.

Pentru prealiajul ternar Al—Ti—B s-au obținut precipitate de culoare gri — deschis la concentrații de 30 % NaOH și 30 % KOH pînă la gri — negru la concentrații de 5 % NaOH și 5 % KOH. Precipitatele sînt sub formă de pudră și solzișori foarte fini.

Presupunem că în aceste precipitate în afară de compusul $TiAl_3$ s-ar forma și compusul TiB_2, cercetările ulterioare confirmînd acest lucru.

BIBLIOGRAFIE

1. *M. Ienciu, N. Panait, P. Moldovan, M. Buzatu*, Elaborarea și turnarea aliajelor neferoase speciale, Ed. didactică și pedagogică, București, 1985.
2. *M. Ienciu, P. Moldovan, L. Cristea*, Posibilități de modificare a aliajelor de aluminiu, Metalurgia, nr. 7, 1985.
3. *L. Arnberg, L. Backerud , H. Klaug*, Metals Technology, January, 1982, p. 1—17.
4. *C. D. Neniţescu*, Chimie generală. Ed. did. și ped., București,
5. *L. Cristea, G. Costache, D. Tojin*, Analize tehnice metalurgice, Indrumar — Litografiat I.P.B., 1984.

Études concernant la possibilité de séparation des composés $TiAl_3$, TiB_2 des préalliages modifiés

Le travail présente les aspects de l'étude microscopique des composées $TiAl_3$ et TiB_2 des préalliages modifiés AlTi5B1 et AlTi5 et des recherches concernant la possibilité de séparation chimique des composés des préalliages binares et ternares.

C.Z.: 669.15

CU PRIVIRE LA FORMULAREA ȘI REZOLVAREA PROBLEMEI OPTIMIZĂRII CONSUMULUI DE ENERGIE LA TRATAMENTELE TERMICE

T. DULĂMIȚĂ, M. COJOCARU, MIHAIELA ISAC, E. COSOR*

Lucrarea prezintă o metodă de calcul, care permite corelarea parametrilor de tratament termic, în vederea conducerii cu mijloace electronice a proceselor de tratamente termice, cu efecte în reducerea consumurilor energetice.

Optimizarea consumurilor energetice la tratamentele termice constituie o problemă care se formulează într-un mod specific care determină și particularitățile metodelor de rezolvare. Acest mod specific este determinat pe de o parte de condițiile de folosire a utilajelor consumatoare de energie iar pe de altă parte de ponderea foarte mare (peste 98%) a costurilor energetice în ansamblul costului operațiilor respective.

Ca regulă generală, cu excepții (puține) privind agregatele specializate din sectoarele întreprinderilor cu producție de masă, unul și același agregat este folosit pentru încălzirea sau/și răcirea unor încărcături variind în limite relativ largi privind forma și dimensiunea (secțiunea) produselor, masa (greutatea) produselor și dispozitivelor și modul de așezare a acestora, care determină fluxul termic specific q(W/cm^2) al schimbului termic. Totodată, regimul termic (tipul tratamentului termic, temperatura spațiului de lucru la începutul încălzirii unei noi încărcături) și caracteristicile tehnologice și constructive ale utilajului (puterea consumată P_c și puterea pierdută sau de mers în gol P_t, care variază în timpul exploatării și între diferite reparații medii sau capitale), determină în mod sensibil consumul de energie și productivitatea orară a utilajului. Rezultă că pentru efectuarea unui anumit tratament termic aplicat unor produse cu anumite forme și dimensiuni trebuie să se aleagă un anumit utilaj și să se realizeze o anumită încărcătură.

Pentru a se putea lua în calcul variațiile care pot interveni de la o perioadă la alta și uneori chiar de la o șarjă la alta în nomenclatorul produselor (forma și dimensiunile lor) și în starea tehnică a utilajului este

* Prof. dr. ing.; Șef lucrări dr. ing.; Șef lucrări dr. ing., catedra Metalurgie fizică; Șef lucrări ing., catedra Economie politică

necesar să se calculeze ciclul de tratament termic pentru o anumită încărcătură, folosind mărimi care să permită stabilirea condițiilor și măsurilor pentru atingerea unor valori minime pentru consumurile specifice de energie și maxime pentru productivitatea orară.

În forma generală, consumul specific de energie se calculează cu relația :

$$A = \frac{Q_{tot}}{G_T}; \text{ [Kwh/Kg]}$$

în care Q_{tot}, Kwh, este căldura totală consumată, însumînd căldura utilă Q_u, Kwh, și căldura pierdută Q_p, kwh, pe un ciclu, iar G_T, kg, este greutatea totală a încărcăturii.

Utilizarea acestor formule implică necesitatea determinării bilanțului termic pentru fiecare ciclu și implicit dotarea fiecărui cuptor cu un contor. Chiar în cazul, greu de realizat practic, al acestei dotări, metoda mai poate fi folosită pentru a se verifica dacă regimul termic (parametrii tehnologici) a fost sau nu respectat și pentru depistarea perioadelor în care au intervenit abateri de la parametrii proiectați.

De asemenea, realizarea unui anumit regim termic implică modificarea funcționării cuptorului în funcție de starea sa tehnică la începutul ciclului, de forma și dimensiunile produselor, de mărimea (masa și modul de alcătuire a încărcăturii). Aceste condiții tehnologice esențiale nu pot fi asigurate prin folosirea cuptorului care nu este dotat cu echipament (util desigur) de înregistrare. Alimentarea cuptorului trebuie controlată prin parametri și mărimi pe care echipamentele de reglare trebuie să le mențină între limitele prescrise.

În acest scop, pentru rezolvarea problemei astfel formulată, se propune o metodă de calcul care permite corelarea parametrilor de tratament termic în vederea conducerii automate complexe, optimale, cu mijloace electronice a proceselor de tratamente termice, cu efecte în reducerea consumurilor energetice.

Metoda folosește, conform graficului din fig. 1, termenii de putere pornind de la relația :

$$P_i = P_c - P_t$$

în care P_i este puterea instalată ; Kw

P_c puterea consumată ; Kw și

P_t puterea pierdută pentru compensarea pierderilor termice ; k w

Din grafic rezultă, pe considerente geometrice privind trapezul puterilor :

$$P_c = \frac{P_i}{2}[1 + t_i/(t_I + t_{II})]$$

Puterea pierdută P_t, se determină direct prin măsurarea puterii de mers în gol. Valoarea ei variază de la $P_t = 0{,}20\ P_i$ la $P_t = 0{,}30\ P_t$ în cazul cuptoarelor alimentate cu energie electrică și de la $P_i = 0{,}60\ P_i$ la $P_i = 0{,}30\ P_i$ în cazul cuptoarelor alimentate cu combustibil gazos.

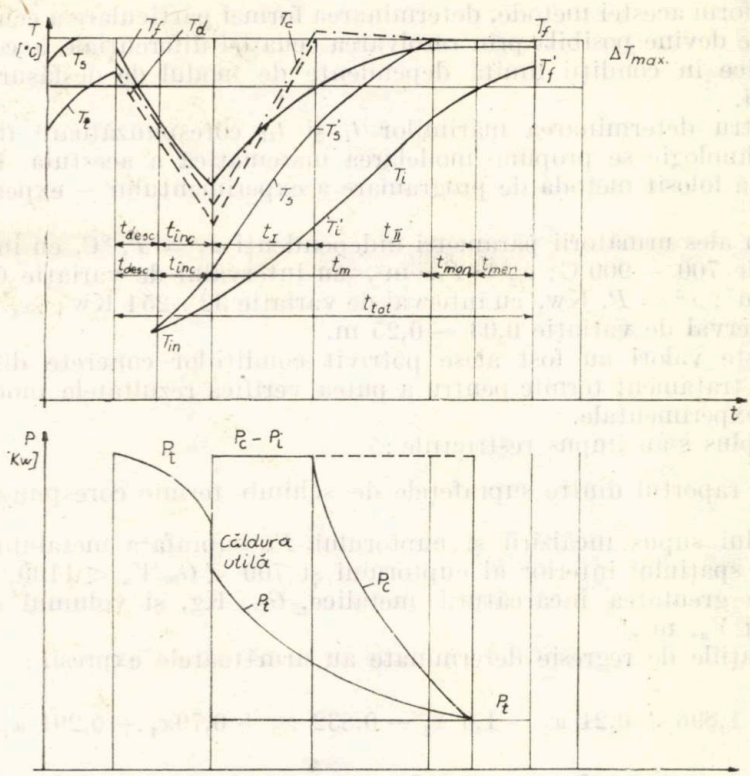


Fig. 1 — Triunghiul puterilor şi graficul corespunzător încălzirii în cuptoarele a căror alimentare se întrerupe numai în timpul încărcării şi al descărcării

Rezultă deci :

$$Q_{tot} = Q_U + Q_{\mathbf{2}} = \frac{Pi}{2}\left(1 + \frac{t_I}{t_I + t_{II}}\right) + P_t(t_{teh} + t_{id}); \text{ [Kwh]}$$

t_{teh} fiind durata menţinerii tehnologice pentru desfăşurarea transformărilor în stare solidă care stau la baza tratamentului termic respectiv, iar t_{id} durata perioadei de descărcare şi încărcare.

Pentru consumul de energie rezultă :

$$A = \frac{Q_{tot}}{G_T} = \frac{P_i/2[1 + t_I/(t_I + t_{II})] + P_t(t_{teh} + t_{id})}{G_t} : \left[\frac{\text{Kwh}}{\text{kg}}\right]$$

Termenii t_{teh} şi t_{id} sînt determinaţi prin parametrii de ordin tehnologic (tipul tratamentului termic şi caracteristicile materialului metalic al pieselor) şi de ordin funcţional şi organizatoric (alcătuirea încărcăturilor, mecanizarea operaţiilor de încărcare şi descărcare).

Conform acestei metode, determinarea formei particulare a ecuațiilor de regresie devine posibilă prin rezolvarea ecuației diferențiale a conducției termice în condiții limită dependente de modul de desfășurare al procesului.

Pentru determinarea mărimilor t_I și t_{II} corespunzătoare fiecărui proces tehnologic se propune modelarea matematică a acestuia. Pentru aceasta s-a folosit metoda de programare a experimentului — experiment pasiv.

S-au ales următorii parametri independenți $x_1 = T$, °C, cu interval de variație 700 — 900°C; $x_2 = F_c$, m², cu intervalul de variație 0,84 — — 14,12 m²; $x^3 = P$, Kw, cu interval de variație 32—254 Kw; $x_4 = 2R$, m, cu interval de variație 0,03 — 0,25 m.

Aceste valori au fost alese potrivit condițiilor concrete dintr-un atelier de tratament termic pentru a putea verifica rezultatele modelului cu date experimentale.

În plus s-au impus restricțiile :

$\frac{F_m}{F_c} = 0{,}3$, raportul dintre suprafețele de schimb termic corespunzătoare materialului supus încălzirii și cuptorului, F_m suprafața metalului și F_c suprafața spațiului interior al cuptorului și $700 < G_m/V_u < 1100$, raportul dintre greutatea încărcăturii metalice, G_m, Kg, și volumul util al cuptorului V_u, m³,

Ecuațiile de regresie determinate au următoarele expresii :

$$y_1 = -1{,}896 + 0{,}21\ x_1 + 1{,}0\ x_2 - 0{,}832\ x_3 + 0{,}79 x_4 + 0{,}291\ x_1x_2 -$$

$$- 0{,}228\ x_1x_3 + 0{,}997\ x_1x_4 - 0{,}997\ x_2x_3 + 0{,}955\ x_2x_4 - 0{,}817\ x_3x_4 +$$

$$+ 0{,}959\ ;\ x_2^1 + 1{,}0\ x_2^2 + 0{,}762\ x_2^3 + 0{,}762\ x_4^2,\ \text{pentru } t_I$$

$$y_{II} = 0{,}232 + 0{,}452\ x_4 + 0{,}280\ x_2x_3 + 0{,}453\ x_4^2,\ \text{pentru } t_{II}$$

Din ecuațiile de regresie se observă că :
parametrul independent T are coeficient $+ 0{,}21$.

F_c are coefcient $+1{,}0$
P are coeficient $- 0{,}832$
$2R$ are coeficient $+ 0{,}79$

Se observă că la creșterea parametrilor T, F_c și $2R$ se înregistrează și creșterea parametrului independent t_I. Influența principală o are F_c. La creșterea lui P scade t_I și invers. În mod asemănător se analizează influența cumulată a parametrilor (exp. x_1x_2 ; x_3x_4).

În comparație cu încălzirea produselor —$2S$ — tip placă, se observă că ecuația de regresie are același număr de coeficienți dar cu o valoare de cca 2 ori mai mică, aceasta arată realizarea unei viteze de încălzire mai mari, factorii sînt aceeași, cu aceeași influență dar acțiunea lor asupra parametrilor dependenți, ținînd cont de simetria cilindrică, este mult diminuată (valoarea coeficientului de multiplicare subunitar).

În cazul duratei de egalizare s-a stabilit o ecuaţie de regresie de forma :
$y_{eg} = 0{,}094\ x_4 + 0{,}103\ x_4^2$. Se observă că acest timp de egalizare depinde numai de dimensiunea caracteristică — $2R$ — pe cînd la placă — $2S$ — acest timp depinde şi de influenţa cumulată a F_c şi P.

Cu ajutorul acestor ecuaţii de regresie se pot rezolva următoarele probleme :

Avînd la dispoziţie :

— T, °C, temperatura de tratament termic

— F_c, m, suprafaţa de radiaţie a cuptorului

— o anumită valoare pentru P, kw se determină dimensiunea optimă pentru o şarjă, care să fie încălzită într-un timp minim, cu un consum minim de energie.

— sau avînd datele :

— T, °C, temperatura de tratament termic

— $2R$, m, dimensiunea piesei, se alege astfel cuptorul, caraterizat de P şi F_c.

BIBLIOGRAFIE

1. *Dulămiţă T., Isac Mihaiela, C. Cosor, D. Crăciun*, Consideraţii privind valoarea parametrilor termici şi temporali la tratamentele termice în cuptoare electrice, Metalurgia, România, nr. 5, 1985.
2. *T. Dulămiţă, F. Florian*, Tratamente termice şi termochimice, Bucureşti, Editura didactică şi pedagogică, 1982, pg. 28—68.
3. *A. D. Svencianski*, Electriceskie promîşlenie peci, Moskva, Energia, 1982, pg. 188—201.

On Wording and Solution of Thermic Treatment Optimum Consumption Energy Problem

The paper presents a calculus method allowing to correlate the thermic treatment parameters, with a view to drive by electronic means the thermic treatment process, with power consumptions reduction effects.

C.Z. : 669.046.5
669—14

INTENSIFICAREA PROCESULUI DE SCHIMB DE CĂLDURĂ ÎN SISTEMUL ALIAJ-FORMĂ CU AJUTORUL VIDĂRII

L. SOFRONI, C. BRATU, FL. ȘTEFĂNESCU*

În lucrare se analizează posibilitatea intensificării transferului de căldură de la aliaj la forma de turnare prin realizarea unei ventilări forțate, cu aer absorbit din exterior. Se prezintă de asemenea o serie de date, privind determinarea coeficientului de acumulare a căldurii, obținute în diferite condiții de experimentare.

La stabilirea tehnologiilor de obținere a pieselor prin turnare apare de multe ori necesitatea realizării unor viteze mari de solidificare. Intensificarea procesului de transfer termic presupune mărirea capacității de acumulare a căldurii de către formă.

Dacă se admite o distribuție parabolică a temperaturii, în cazul unei piese de tip placă semilimitată, căldura acumulată de formă se poate determina cu expresia [1], [2]:

$$Q_f = \sqrt{\frac{2n}{n+1}}\, F b_f (T_c - T_0)\sqrt{t},$$

în care : n este gradul parabolei ;

F — suprafața de schimb de căldură ;

b_f — coeficientul de acumulare a căldurii al formei ;

T_c — temperatura la contactul aliajului cu forma de turnare ;

T_0 — temperatura inițială a formei ;

t — timpul.

Dacă piesa este cilindrică, de rază R, căldura acumulată de formă rezultă din expresiile :

Pentru $t > D$; $D = \dfrac{(n+2)^2}{24\ n(n+1)\cdot a_f} R^2$;

---

* Prof. dr. ing. ; Șef lucrări dr. ing. ; Asist. ing., catedra Turnătorie-agregate

$$Q_f = \frac{n+2}{4(n+1)} FR \cdot \rho_f \cdot c_f (T_c - T_0)\left(2\ \mathrm{ch}\frac{\varphi}{3} - 1\right)\left[1 + \right.$$
$$\left. + \frac{1}{4}\left(2\ \mathrm{ch}\frac{\varphi}{3} - 1\right)\right].$$

în care : ρ_f, c_f sînt densitatea și respectiv căldura specifică ale formei :

$$\varphi = \mathrm{Arch}\left(\frac{2t}{D} - 1\right);$$

Pentru $t < D$:

$$Q_f = \frac{n+2}{4(n+1)} F \cdot R \cdot \rho_f \cdot c_f (T_c - T_0)\left(2\ \cos\frac{\varphi}{3} - 1\right)\left[1 + \right.$$
$$\left. + \frac{1}{4}\left(2\cos\frac{\varphi}{3} - 1\right)\right],$$

în care, $\varphi = \arccos\left(\frac{2t}{D} - 1\right)$.

Cercetările experimentale au urmărit mărirea coeficientului de acumulare a căldurii prin realizarea unei ventilări forțate a formei de turnare în vederea intensificării schimbului convectiv de căldură.

Pentru determinarea coeficientului de acumulare a căldurii s-au turnat probe cilindrice — din aliaj pe bază de aluminiu (cu Si și Cu) și din oțel refractar (Cr—Ni) — și s-au trasat curbele de răcire-încălzire, folosind termocupluri Pt-PtRh poziționate ca în figura 1.

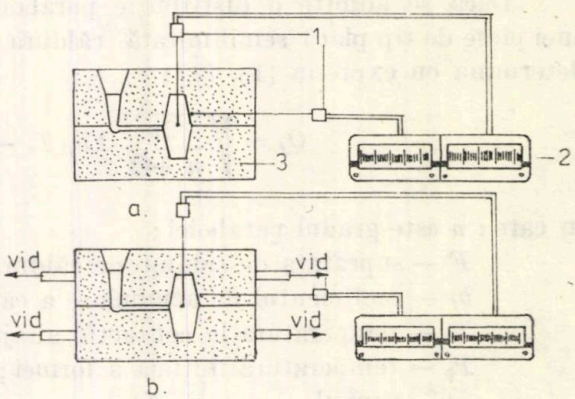


Fig.1 — Modul de amplasare a termocuplurilor în probele turnate : a — formă obișnuită ; b — formă vidată ; 1 — termocupluri Pt-PtRh ; 2 — aparat de măsurare a temperaturii ; 3 — formă de turnare

Din curbele de răcire au rezultat timpii de solidificare completă (t_s) necesari pentru determinarea coeficienților b_f, calculați cu formula [3] :

$$b_f = \frac{R_e \sqrt{\pi}\ \rho_a\ [L + c_a(T_t - T_s)]}{T_c \sqrt{t_s}\left(1 + \sqrt{1 + \frac{\pi \rho_a [L + c_a(T_t - T_s)]}{4 T_c \cdot \rho_f \cdot c_f}}\right)}$$

în care : R_e este grosimea echivalentă de perete ;

ρ_a, L, c_a — densitatea, căldura latentă de solidificare și respectiv căldura specifică ale aliajului turnat ;

T_t — temperatura de turnare ;

T_s — temperatura de sfîrșit de solidificare.

Ventilarea forțată, obținută prin vidarea formei cu o depresiune de 0,25 at., s-a realizat în două variante :

I. Folosind patru conducte laterale (fig. 2,a) ;

II. Folosind două conducte laterale, situate în semiforma inferioară, și o masă de vidare (fig. 2,b).

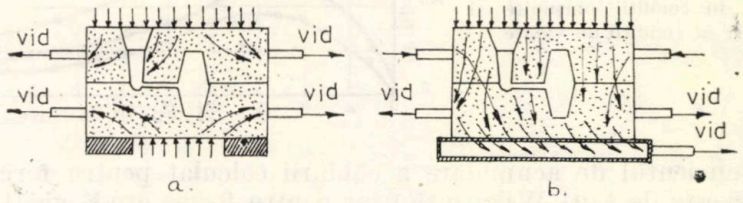


Fig. 2 — Variantele de realizare a ventilării forțate

În varianta II, comaparativ cu varianta I, se realizează un schimb de căldură mai intens, deoarece aerul absorbit și evacuat urmează un traseu incluzînd și zona în care se află proba turnată.

Amestecul de formare utilizat a avut următoarea compoziție :

nisip nou . . . . . .45 %;
nisip refolosit . . . . . .45 %;
argilă . . . . . .10 %;
apă . . . . . 5 %.

Încercările s-au efectuat atît pe forme uscate cît și pe forme crude.

În scopul diminuării erorilor de experimentare, formele s-au realizat din același amestec, cu același grad de îndesare, iar turnarea probelor (în formă obișnuită și în formă vidată) s-a făcut simultan.

Prezentăm în continuare rezultatele experimentale obținute în diferite condiții :

1. Aliaj pe bază de aluminiu

a. *Formă uscată, ventilată prin metoda I*

Variațiile temperaturii în timp sînt prezentate în figura 3.

Curbele obținute demonstrează faptul că prin vidare, realizîndu-se o circulație a aerului prin formă și deci o mărire a schimbului de căldură prin convecție, se produce o scurtare a timpului de solidificare cu 35 s și o creștere a coeficientului de acumulare a căldurii de la 1415 $Ws^{1/2}/(m^2K)$ la 1562 $Ws^{1/2}/(m^2K)$.

b. *Formă crudă, ventilată prin metoda I (fig. 4).*

În acest caz, o parte din apa conținută în amestecul de formare se transformă în vapori (înglobînd căldura latentă de vaporizare), care

sînt antrenaţi în continuare de curenţii de aer, contribuind astfel la intensificarea transferului convectiv de căldură.

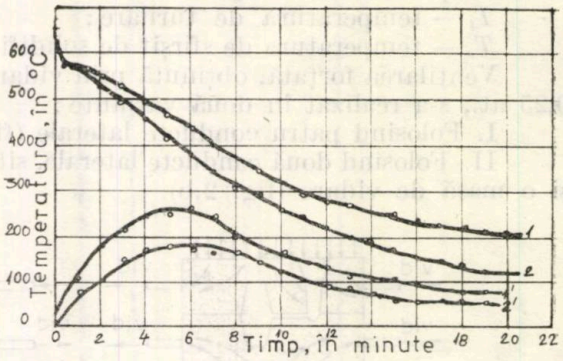


Fig. 3 — Dependenţele temperatură — timp pentru cazul 1.a: 1,2 — variaţiile temperaturii în axa termică a probelor turnate în forma obişnuită şi respectiv în forma vidată; 1', 2' — variaţiile temperaturii în formă, în condiţii obişnuite şi respectiv în condiţii de vidare

Coeficientul de acumulare a căldurii calculat pentru forma crudă obişnuită este de 1494 $Ws^{1/2}/(m^2K)$, iar pentru forma crudă vidată are va-

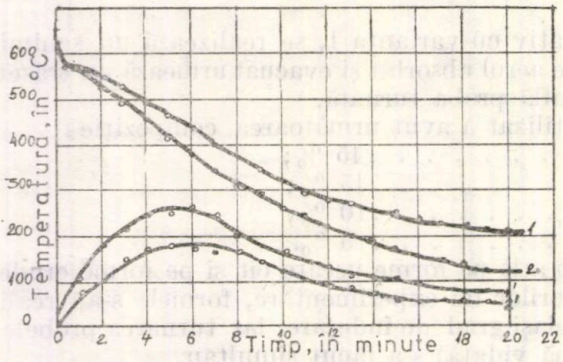


Fig. 4 — Variaţiile temperaturii în timp pentru cazul 1.b: 1, 2, 1', 2', — similar ca la figura 3.

loarea de 1675 $Ws^{1/2}/(m^2K)$. Rezultă o creştere a acestui coeficient cu 181 $Ws^{1/2}/(m^2K)$, reprezentînd 12,11% din valoarea de referinţă.

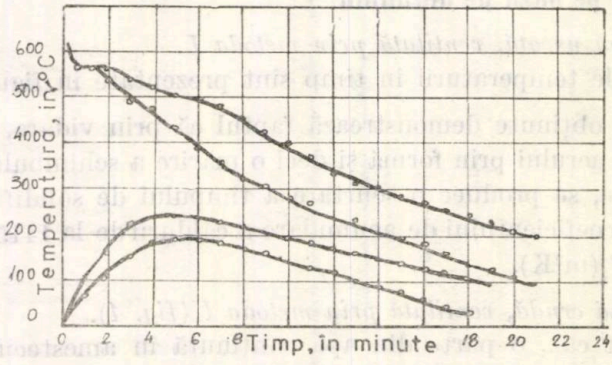


Fig. 5 — Variaţiile temperaturii în timp pentru cazul 1.c: 1, 2,1',2' — similar ca la figura 3.

c. Formă uscată, ventilată prin metoda II (fig. 5)

Rezultatele obținute confirmă presupunerea că la acest tip de ventilare, la care curenții de aer trec prin zona probei turnate, se îndepărtează cu aerul absorbit o cantitate mai mare de căldură. Astfel, s-a determinat pentru b_f valoarea de 1637 $Ws^{1/2}/(m^2K)$, ceea ce reprezintă o creștere a coeficientului de acumulare a căldurii cu 4,8%, comparativ cu rezultatul obținut prin aplicarea metodei I.

d. Formă crudă, ventilată prin metoda II (fig. 6)

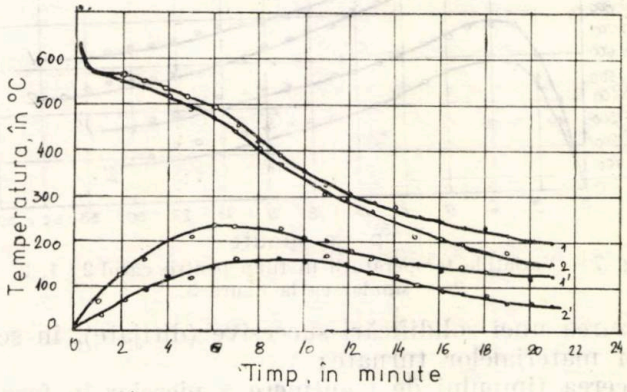


Fig. 6 — Variațiile temperaturii în timp pentru cazul 1.d : 1, 2, 1′, 2′ — similar ca la figura 3

În acest caz se cumulează efectul favorabil produs de formarea vaporilor de apă cu efectul favorabil al circulației aerului realizate prin metoda II.

Calculînd coeficientul de acumulare a căldurii a rezultat o valoare de 1928 $Ws^{1/2}/(mK)$. Comparînd această valoare maximă obținută, la turnarea aliajului pe bază de aluminiu, cu valoarea rezultată în cazul *a*, de 1415 $Ws^{1/2}/(mK)$, se observă că prin vidarea formei se poate obține o creștere a coeficientului de acumulare a căldurii cu 36,25%.

2. Oțel refractar. Formă uscată, ventilată prin metoda II (fig.7).

La turnarea oțelului valorile coeficientului b_f sînt mai mari decît în cazul turnării aliajelor pe bază de aluminiu. Astfel, în cazul formei obișnuite $b_f = 1719$ $Ws^{1/2}/(m^2K)$, iar în cazul formei vidate $b_f = 2105$ $Ws^{1/2}/(m^2K)$, rezultînd deci o creștere a acestui coeficient cu 22,45%.

Rezultatele experimentale obținute demonstrează posibilitatea aplicării cu bune rezultate a metodei vidării în vederea intensificării transferului de căldură de la aliaj la forma de turnare.

Metoda analizată nu necesită instalaţii costisitoare şi se poate folosi pentru obţinerea următoarelor efecte, importante din punct de vedere tehnologic :

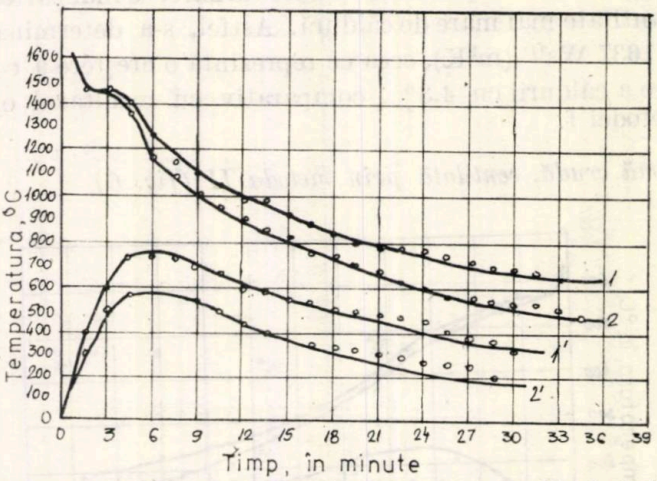


Fig. 7 — Variaţiile temperaturii în timp pentru cazul 2 : 1, 2, 1', 2' — similar ca la figura 3.

— realizarea unei solidificări succesive (dirijate), în scopul măririi compactităţii materialelor turnate;

— reducerea timpului de menţinere a pieselor în formă (mai ales în cazul turnării pe conveior).

BIBLIOGRAFIE

1. *G. A. Anisovici*, Zatverdevanie otlivok, Minsk, Nauka i tehnika, 1979.
2. *C. Bratu*, ş.a., Termofizica proceselor de turnare, I.P.B., 1984.
3. *F. Havlicek, T. Elbel*, Studium tepelne-fizikálnich Vlastnosti formy. În : Slevarenstvi, nr 9, 1969, p. 366—372.

Intensification of Heat Transfer in the Metal-Mould System with Vacuum Process

The paper shows the possibilities of heat transfer intensification in the metal-mould system with vacuum process. Also, experimental data are presented.

C.Z.: 66.067.5

CERCETAREA CAUZELOR RUPERII ÎN EXPLOATARE A UNUI TAMBUR DE CENTRIFUGĂ

N. POPESCU, A. ALOMAN, MIHAIELA ISAC*

În lucrare autorii prezintă cercetarea prin analiză metalurgică și mecanică a cauzelor ruperii în exploatare a unui tambur de centrifugă.

Lucrarea prezintă cercetările în vederea stabilirii cauzelor ruperii în exploatare a tamburului de la o instalație de centrifugare utilizată la rafinarea zahărului. Tamburul aparține unei centrifuge filtrante automate, suspendate cu descărcare prin cuțit tip BMA-650, produse în R.F.G.

Centrifuga BMA-650 cu capacitatea de 650 kg este un utilaj compus dintr-o carcasă din tablă de oțel cu grosimea de 6 mm, în care se află montat un tambur cilindric cu diametrul de 1250 mm și înălțimea de 800 mm, confecționat din tablă de oțel cu grosimea de 17,5 mm; tamburul este perforat pe întreaga suprafață, orificiile avînd diametrul de 6 mm; în interiorul tamburului sînt montate două site cilindrice de alamă și un plug (cuțit) care curăță zahărul sedimentat; tamburul și sitele sînt fixate pe un ax vertical, susținut la partea superioară de un lagăr suport, prevăzut cu rulmenți cu bile. O secțiune prin tamburul încărcat al unei centrifuge filtrante este prezentată în fig. 1.

Tamburul centrifugei este solicitat complex (întindere, compresiune, torsiune, încovoiere, oboseală) de către presiunea șarjei, forța centrifugă, sarcinile de legătură (virolă-capac, virolă-fund) și de efortul axial în condiții de accelerări, frînări, variații de temperatură și în mediu coroziv, eroziv și abraziv.

Efectul de coroziune apare în special pe suprafața interioară a virolei de oțel la contactul cu sita din alamă.

La stabilirea cauzelor care au condus la ruperea în exploatare a tamburului se impun a fi luați în considerație mai mulți factori, care au putut contribui la amorsarea și propagarea ruperii.

* Prof. dr. ing.; Conf. dr. ing.; Șef lucrări; Asist. dr. ing., catedra Metalurgie fizică

a) materialul metalic din care se execută tamburul; b) erori în proiectarea tamburului; c) erori în executarea tamburului; d) erori la montajul tamburului; e) sau exploatare greșită a tamburului; f) factori nepre-

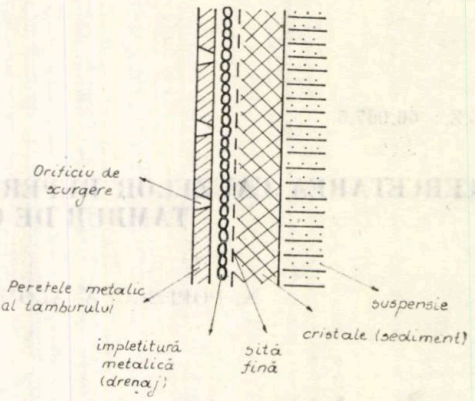


Fig. 1 — Secțiune prin tamburul încărcat al unei centrifuge filtrante

văzuți în proiectare, de ex. posibilitatea apariției de concentratori de tensiune [1], [3].

Unii dintre acești factori au putut fi analizați după avarie, pentru alții nu există elemente materiale obiective, care să permită analiza lor temeinică. În lipsa datelor certe referitoare la execuția, montajul și exploatarea tamburului, au fost analizați și considerați ca bază a expertizei tehnice, influența materialului metalic, a unor elemente de construcție a tamburului și a unor concentratori de tensiuni neprevăzuți în proiectarea tamburului (dar care au fost depistați prin analiza macroscopică și microscopică).

Materialul și metodica de cercetare

Au fost cercetate 3 probe (A, B, C) (fig. 2, 3, 4) provenite dintr-un tambur rupt în exploatare, două dintre ele (A, B) prezintă suprafețe de rupere și deformări ale virolei cilindrice.

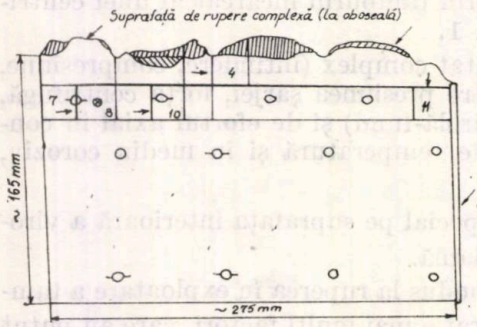


Fig. 2 — Aspectul și modul de prelevare al eșantioanelor din proba A, cu două suprafețe perpendiculare

Eșantioanele prelevate din probele cu suprafețe de rupere au fost analizate macroscopic și microscopic (realizîndu-se macrofotografii și microfotografii); eșantioanele din proba fără suprafețe de rupere au fost

utilizate pentru obținerea de probe pentru analiză chimică și de epruvete de încercare la tracțiune și determinări de duritate.

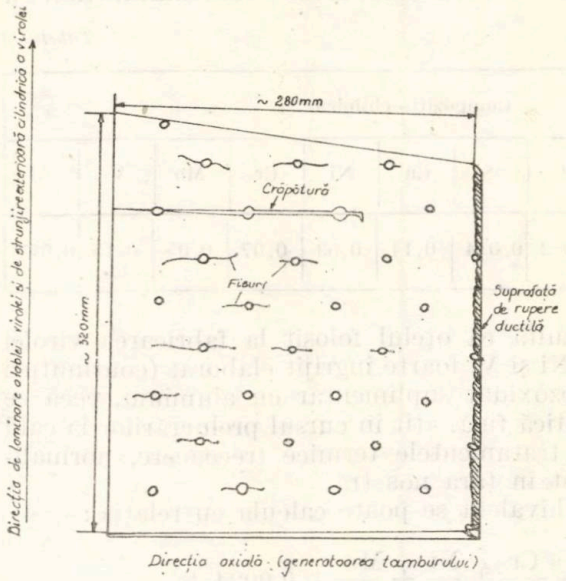


Fig. 3 — Aspectul probei B, cu o singură suprafață de rupere

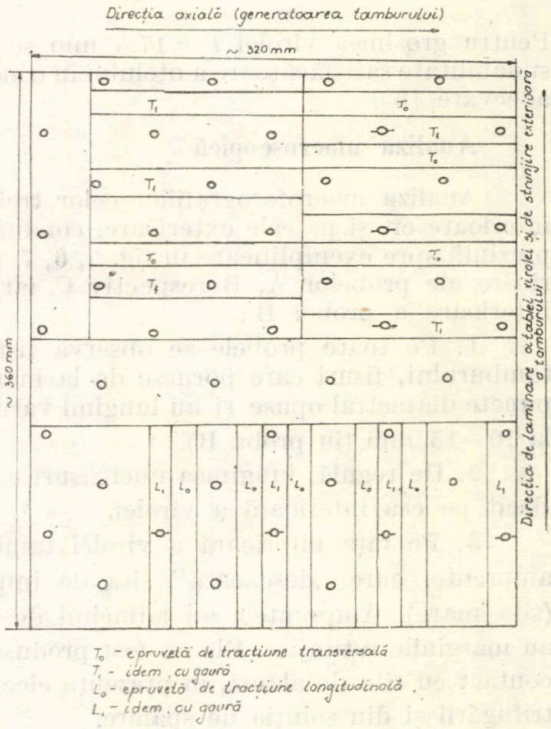


Fig. 4 — Aspectul și modul de prelevare al epruvetelor de tracțiune din probele C, fără suprafețe de rupere

Modul de prelevare a eşantioanelor pentru analize este prezentat în fig. 2, 3 şi 4.

Analiza chimică a tablei tamburului a dat următorul rezultat (tab. 1).

Tabelul 1

Element	Compoziţia chimică, %										
	C	Mn	Si	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	V	Al
%	0,155	1,52	0,29	0,012	0,014	0,14	0,53	0,07	0,05	0,15	0,017

Din analiza chimică rezultă că oţelul folosit la fabricarea virolei este un oţel slab aliat cu Mn, Ni şi V, foarte îngrijit elaborat (conţinuturi reduse de fosfor şi sulf) şi dezoxidat suplimentar cu aluminiu, ceea ce determină o granulaţie austenitică fină, atît în cursul prelucrărilor la cald (deformare, sudare) cît şi la tratamentele termice (recoacere, normalizare). Oţelul nu are echivalent în ţara noastră.

Conţinutul de carbon echivalent se poate calcula cu relaţia :

$$C_{efh} = C + \frac{Mn}{6} + \frac{Cr}{5} + \frac{Ni}{15} + \frac{Mo}{4} + 0{,}0024\ t$$

Pentru grosimea virolei $t = 17{,}5$ mm se obţine $C_{ech} = 0{,}511$, indicînd o sudabilitate satisfăcătoare a oţelului în condiţiile unei tehnologii de sudare adecvate [6].

Analiza macroscopică

Analiza macrofotografiilor celor trei probe, realizate atît pe feţele interioare cît şi pe cele exterioare, conduce la următoarele constatări (se prezintă spre exemplificare în fig. 5, 6, 7 macrofotografiile pe feţele exterioare ale probelor A, B respectiv C, iar în fig. 8 macrofotografia feţei interioare a probei B :

1. Pe toate probele se observă fisuri avînd direcţia generatoarei tamburului, fisuri care pornesc de la marginile găurilor de scurgere din puncte diametral opuse şi au lungimi variind de la 1—2 mm (în proba A, la 10—15 mm (în proba B).

2. De regulă, lungimea unei fisuri este mai mare pe faţa exterioară decît pe cea interioară a virolei.

3. Pe faţa interioară a virolei tamburului, se observă o reţea de amprente, care „desenează" sita de împletitură din sîrma din alamă (sita mare). Amprentele au adîncimi de cîteva zecimi de milimetru, şi au marginile rotunjite. Ele au fost produse de corodarea tablei de oţel în contact cu sita de alamă, în prezenţa electrolitului din masa supusă centrifugării şi din soluţia de spălare.

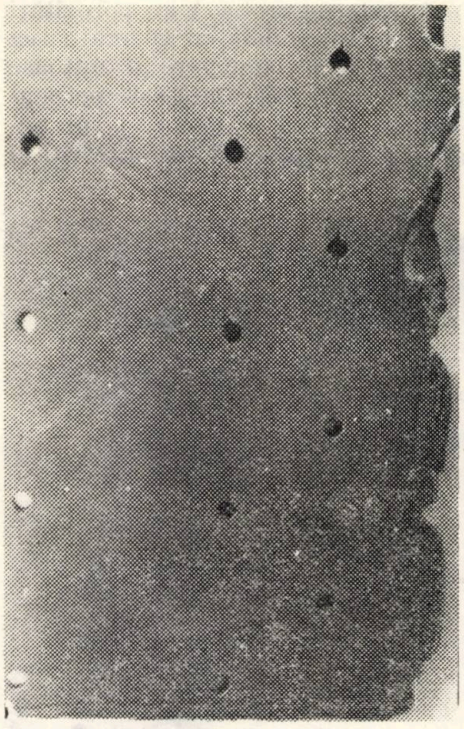


Fig. 5 — Macrofotografie, proba A fața exterioară

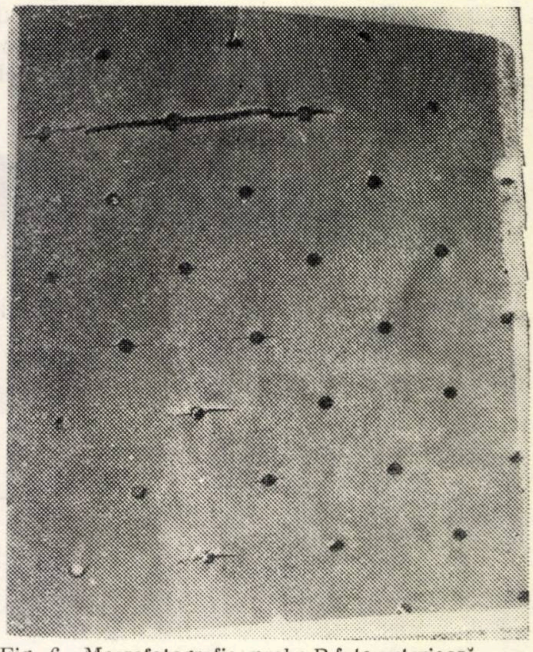


Fig. 6 — Macrofotografie, proba B fața exterioară

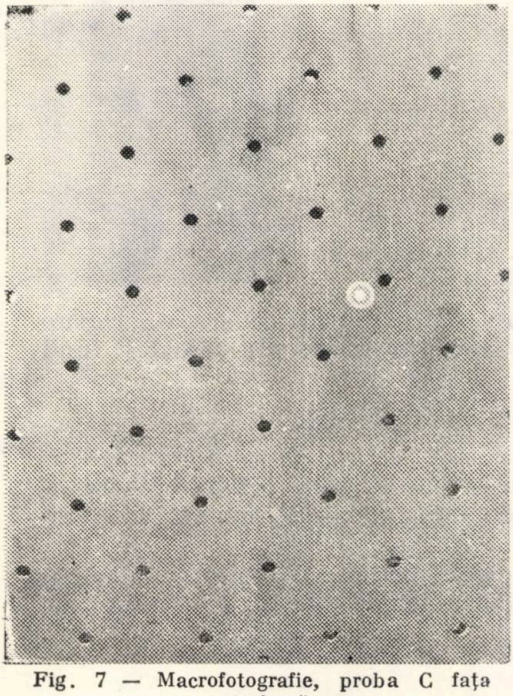


Fig. 7 — Macrofotografie, proba C fața exterioară

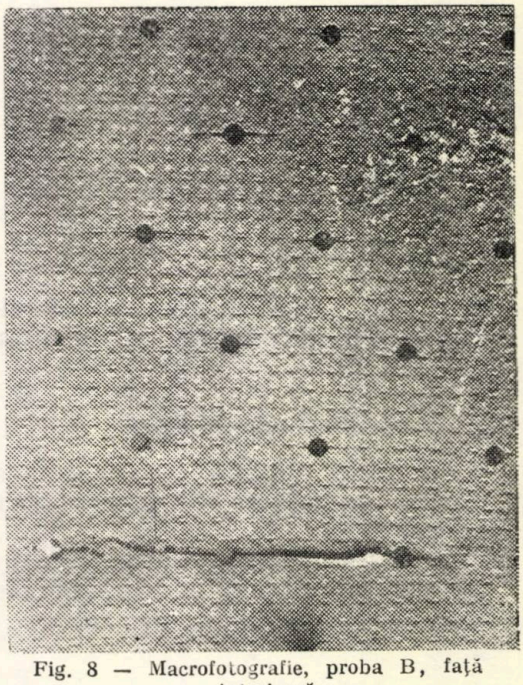


Fig. 8 — Macrofotografie, proba B, față interioară

4. Cele două suprafeţe de rupere existente pe proba A au porozităţi şi aspecte diferite : a) una dintre suprafeţe este paralelă cu generatoarea tamburului avînd un aspect complex (suprafeţe de smulgere grăunţoase alternînd cu suprafeţe de frecare netede ; *b*) a doua suprafaţă este perpendiculară pe prima, avînd un aspect de rupere ductilă mătăsoasă), sub acţiunea unor tensiuni tangenţiale, (acelaşi tip de suprafaţă s-a observat şi pe proba B).

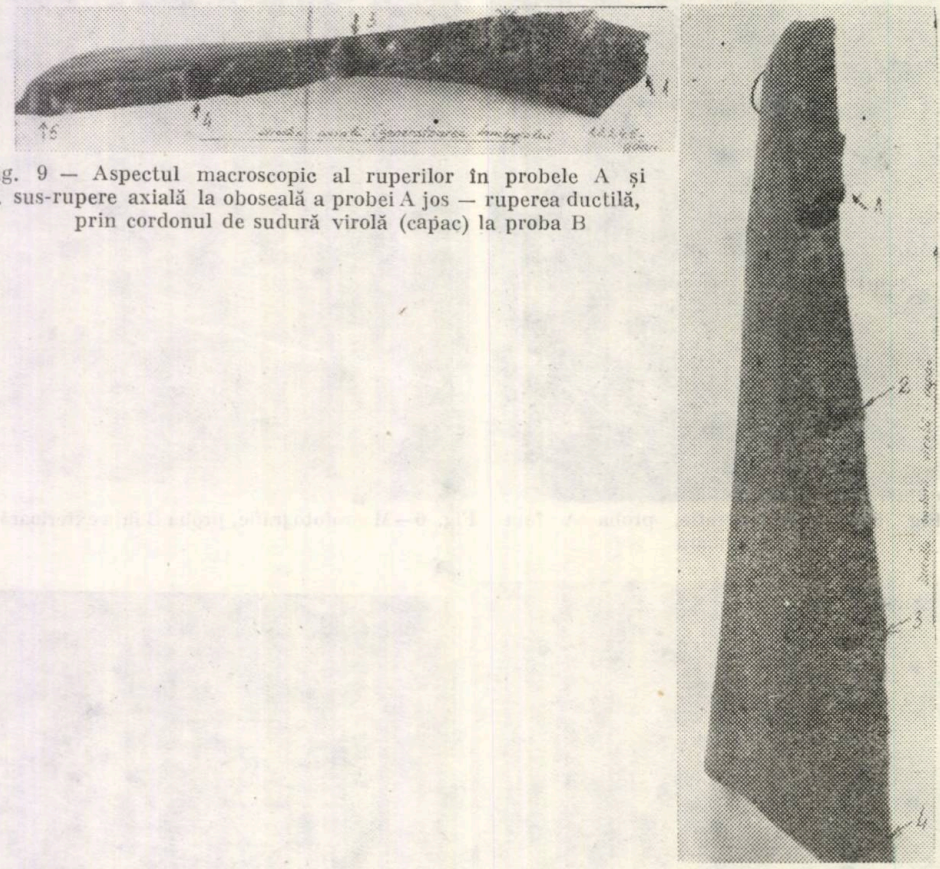


Fig. 9 — Aspectul macroscopic al ruperilor în probele A şi B. sus-rupere axială la oboseală a probei A jos — ruperea ductilă, prin cordonul de sudură virolă (capac) la proba B

S-a constatat prin analiză microscopică, faptul că această rupere trece prin cordonul de sudură dintre virolă şi capac sau virolă şi fund (v. fig. 9).

Analiza microscopică

Toate eşantioanele analizate au grosimea peretelui tablei viroleide 16 mm, faţă de 17,5 mm prevăzută în documentaţia tehnică a centrifugelor.

Microstructura tablei din care este executată virola tamburului este ferito-perlitică în benzi în secţiunea longitudinală, pe direcţia de laminare a tablei (v. fig. 10).

Granulația feritică este foarte fină (punctaj 8—9) STAS 5490-80 ceea ce denotă aplicarea corectă a tratamentului de normalizare.

Fisura din proba A (observată prin analiză microscopică pe eșantionul 7 din fig. 2) are un traseu rectiliniu, avînd direcția axială, paralelă cu generatoarea tamburului, fiind perpendiculară pe șirurile de ferită și perlită.

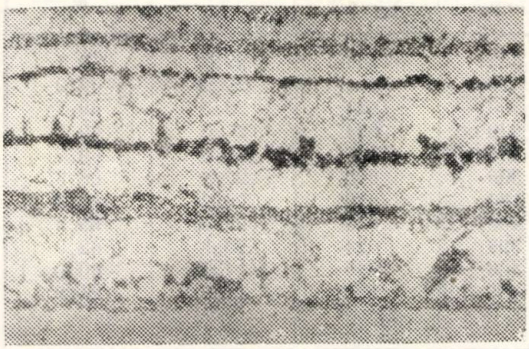


Fig. 10 — Microstructura tablei tamburului în secțiunea longitudinală (direcția de laminare). Atac: nital 2%; 400:1

Structura în suprafața de rupere ductilă din proba A (observată prin analiză microscopică pe eșantionul pregătit metalografic nr. 11 din fig. 2) este ferito-perlitică în cusătura sudurii, fiind cu granulația foarte fină în inima cordonului și cu aspect columnar în zona de contact cusătură-material de bază, microstructura în ZIT fiind mai grosolană. Această microstructură denotă o sudare îngrijită, care a asigurat tenacitate corespunzătoare îmbinării, fapt determinat și de caracterul ductil al ruperii în această zonă, rupere care s-a produs consecutiv ruperii axiale, sub acțiunea unor tensiuni tangențiale de valoare foarte ridicată.

Încercări mecanice

Determinările de duritate au dat valori în intervalul 179—187 HB corespunzînd unor rezistențe la rupere orientative de 560—580 N/mm², plauzibile pentru acest oțel normalizat $\left(\frac{Rm}{0{,}32} = HB\right)$ [3].

Încercarea la tracțiune s-a realizat pe epruvetele cu secțiune plină (notate cu L și T_0 în fig. 4) și pe epruvetele cu găuri (notate L_1 și T_1 în fig. 4), pe epruvete cu dimensiunile părții calibrate de Ø6 ×60 mm.

În tabelul 2 sînt prezentate rezultatele măsurătorilor.

Din analiza rezultatelor prezentate în tabelul 2 rezultă că oțelul are caracteristici mecanice foarte ridicate, atît de rezistență cît și de plasticitate și tenacitate.

Diferențele dintre cele două direcții de solicitare (L și T) sînt nesemnificative pentru caracteristicile de rezistență dar sînt nete în ceea ce privește plasticitatea și tenacitatea.

Pentru epruvete cu fisură, toate caracteristicile de tracțiune sînt inferioare celor corespunzătoare epruvetelor fără fisură: prezența fisurii

în dreptul găurilor a redus considerabil în special rezerva de tenacitate și plasticitate a oțelului, prin efectul de crestătură pe care l-a introdus.

Tabelul 2

Nr. crt.	Simbol epruvetă	Caracteristici mecanice de tracțiune			
		$R_{p^{0,2}}$ N/mm²	Rm N/mm²	A_5 %	Z %
1	Lo	503	624	27,3	50,1
2	Lo	520	624	27,0	62,2
3	Lo	503	624	28,3	69,7
4	Lo	520	624	27,0	69,7
5	Lo	486	607	29,6	69,7
	medie Lo	506	620	27,8	66,3
6	To	186	642	26,2	62,4
7	To	468	625	23,0	55,4
8	To	526	624	23,3	62,3
	medie To	406	630	24,4	60,0
9	4 cm fisură	468	520	14,7	21,9

Interpretarea rezultatelor

Natura și starea materialului

Materialul metalic folosit la execuția virolei tamburului este adecvat din toate punctele de vedere : a) are compoziție chimică echilibrată, cu elemente de aliere indicate în vederea asigurării complexului de caracteristici mecanice și tehnologice necesare unei piese în mișcare și cu solicitări variabile ; b) tratamentul termic de normalizare (cel indicat pentru acest tip de oțel), este corect executat ; c) microstructura este foarte fină ; d) caracteristicile mecanice de rezistență, plasticitate și tenacitate au valori ridicate, asigurînd o asociație optimă de proprietăți mecanice pentru acest tip de oțel ; sudabilitatea este satisfăcătoare, iar sudarea s-a executat îngrijit, ruperea sudurii virolă/capac s-a produs prin cordon și nu prin ZIT și ulterior ruperii principale.

Ținînd seama de considerentele de mai sus și de faptul că oțelul și-a păstrat nealterate caracteristicile mecanice după 27 ani de exploatare, apreciem că materialul metalic nu poate fi considerat drept o cauză a avariei produse.

Construcția tamburului

Tamburul avariat, din care s-au prelevat probele analizate în prezenta lucrare a fost executat cu perete de grosime uniformă (17,4 mm conform documentației tehnice) și cu perforații în șah, găurile fiind distribuite în vîrfurile unui dreptunghi cu laturile a = 73 mm și b = 64 mm și o gaură în centrul de simetrie al acestui dreptunghi. Această distribuție însă nu este păstrată în proba A în imediata apropiere a suprafeței de rupere axială, precum și în proba B în zona capacului sudat.

Din calculul de rezistență al tamburului rezultă că prezența găurilor face ca eforturile axiale și radiale să fie neuniform distribuite, fiind maxime pe diametrele axiale și radiale al găurii.

În afară de aceasta, existența perforațiilor în șah, pe toată suprafața virolei, face ca ele să se situeze și în zona vîrfurilor de tensiuni de membrană, respectiv la o anumită distanță caracteristică de la capacul sau fundul tamburului, în direcția axială.

Pentru tamburul analizat această distanță critică s-a demonstrat a fi de 150—220 mm, de la cordonul de sudură (v. fig. 6 respectiv fig. 8).

Această observație este o confirmare experimentală a considerentelor tehnice referitoare la distribuția neuniformă a tensiunilor în direcția axială (precum și o dovadă că fisurile ce pornesc din marginile găurilor sînt induse de eforturi mecanice) [1] [3], [4] [5].

În concluzie se poate afirma că din punct de vedere constructiv tamburul avariat era predispus la rupere începînd dintr-o zonă situată la distanța de 150—220 mm de la copac.

Concentratori de tensiune suplimentari

Rezistența mecanică a fost slăbită, în primul rînd, ca urmare a existenței găurilor de scurgere în zona periculoasă, în care tensiunile de membrană sînt maxime, dar această slăbire a fost mult accentuată de apariția — în timp — a unor concentratori de tensiuni suplimentari, reprezentați prin fisurile care s-au amorsat sub acțiunea tensiunilor axiale și s-au propagat sub acțiunea combinată a coroziunii, eroziunii și a eforturilor variabile (de oboseală), caracteristice funcționării în regim periodic a centrifugei.

În ceea ce privește coroziunea, aceasta a fost atît generală cît și preferențială.

Coroziunea generală s-a manifestat atît electrochimic ca urmare a existenței cuplului sită de alamă — oțel, cît și chimic prin contactul direct dintre substanțele prelucrate și de spălare și suprafața interioară a virolei. Ea a avut ca efect subțierea peretelui virolei de la 17,5 mm la cca 16 mm și producerea de amprente ale sitei de alamă pe interiorul virolei. Prin acest efect s-a micșorat secțiunea eficace a peretelui virolei.

Coroziunea preferențială s-a produs pe direcția de acționare a tensiunii axiale, a cărei valoare maximă pe diametrul meridional al găurilor a determinat apariția fisurilor (fenomen de coroziune fisurantă sub tensiune) viteza de propagare a fisurilor a fost, deci, proporțională cu tensiunea și a atins valoarea maximă în zona critică situată la 150—220 mm de cordoanele de sudură ale capacului și fundului tamburului.

În plus, propagarea fisurilor de coroziune sub tensiune a fost ușurată de solicitarea ciclică a virolei ceea ce a condus — în final — la ruperea la oboseală, al căror sens de acționare a fost de „desfacere" a fisurilor.

Concluzii finale privind cauzele ruperii tamburului

Ruperea tamburului s-a produs printr-un proces de oboseală, consecință firească a solicitării ciclice a virolei.

Concentratorii de tensiuni care au amorsat ruperea la oboseală au fost fisurile de coroziune sub tensiune, apărute pe parcursul exploatării, la marginile găurilor.

Coroziunea generală și preferențială au constituit factorii agravanți în amorsarea și propagarea ruperii.

Tot ca factor agravant se poate considera și construcția tamburului cu găuri în șah în zona critică în care acționează tensiunile de membrană maxime.

BIBLIOGRAFIE

1. *V. I. Sokolov, D. E. Scoropad*, Automaticeskie i ne prerîvnodeistuiuşcie ţentrifughi, Moscova, 1954, 344 p.
2. *N. Popescu*, Tratamente termice și prelucrări la cald. Ed. Didactică și pedagogică, București, 1983.
3. *V. I. Sokolov*, Osnovi resciota i konstruirovaniia detalei i uzlov pîşcevogo oborudovaniia Moscova, Maşghiz, 1963 (p. 151—203).
4. *I. R. Iatan, F. Stoican*, Considerații privind capacitatea de lucru a centrifugelor filtrante. Lucrările celei de a III-a Sesiuni „Creația tehnică și fiabilitatea în construcția de mașini", Iași 14—15 XI, 1980 pag. 31—36.
5. *I. V. Asner ș.a.*, Konstrucții i rascioti filtruiuşcih ţentrifug, Moscova, Nedra, 1976.
6. *V. Miclosi ș.a.*, Bazele proceselor de sudare, Ed. Didactică și pedagogică, București, 1982

La recherche des causes de la rupture en service d'un tambour d'un centrifugueur

Dans l'article les auteurs présentent la recherche en utilisant l'analyse métallurgique et mécanique des causes de la rupture en service d'un tambour d'un centrifugueur.

C.Z.: 665.521.9
620.18

STUDIUL MICROSCOPIC AL STRUCTURII ŞI TEXTURII COCSULUI DE PETROL FOLOSIT PENTRU FABRICAREA DE ELECTROZI

RODICA APOSTOLESCU, GABRIELA POPESCU, LIDIA CRISTEA*

Se studiază la microscop structura şi textura cocsului de petrol folosit pentru subproduse şi produse finite, în fluxul de fabricare a electrozilor.

Se stabileşte în procente, participarea diferitelor tipuri de structură (fibroasă — aciculară, mozaic sau fluidală) şi de textură (orientată, fluidală sau lobală), în fiecare probă analizată.

Concluziile studiului marchează influenţa unei anumite structuri şi texturi pentru fabricarea electrozilor U.H.P.

Studiile şi cercetările efectuate asupra cocsului de petrol au condus la clasificarea acestuia în 3 categorii de cocs, pe baza caracteristicilor şi particularităţilor sale :

1. Cocs de anizotropie mică (cu structură ordonată fluidală, lobată), folosit pentru mase anodice.

2. Cocs cu structură anizotropică fibroasă, cu adaos de faze, folosit pentru electrozi normali, cu Ø mic.

3. Cocs cu structură aciculară, intens anizotropică, folosiţi pentru electrozi de înaltă putere (U.H.P.).

Calitatea electrozilor depinde de calitatea cocsului, iar calitatea cocsului depinde de proprietăţile materiei prime ; ele sînt influenţate între altele de structura materialului şi de granulaţie (de care depinde în principal gradul de compactitate şi porozitatea sa).

Proprietăţile electrozilor grafitaţi sînt determinate în funcţie de caracteristicile materiei prime, de reţeta de fabricaţie (între care raportul dintre grosier şi fin), parametrii tehnologici de fabricaţie.

Urmărirea riguroasă a fabricaţiei impune determinări curente de densitate aparentă (D.A.) şi reală (D.R.), rezistenţă la compresiune, tracţiune, încovoiere, rezistivitate electrică, temperatură de oxidare şi compoziţia chimică a electrozilor (sulf, volatile, cenuşe).

Determinările se pot reduce la măsurarea rezistivităţii electrice (care este influenţată de porozitate, gradul de grafitare şi densitatea aparentă). Aceste dependenţe sînt exprimate prin următoarele relaţii matematice :

$$\frac{\rho}{\rho_{1,62}} = \frac{6,2}{d_a} = 2,8 \qquad (1)$$

$$1 - \frac{E}{E_0} = 2,15\Sigma \qquad (2)$$

$$\lambda = 0,00384\ \sigma_c + 0,00503\ \sigma_t - 0,00576\ E + 47,97\ d_a - 59,21 \qquad (3)$$

* Conf. dr. ing. ; Asist. ing. ; Asist. ing., catedra Metalurgie neferoasă

în care : ρ = rezistivitate electrică ;
$\rho_{1,62}$ = rezistivitate electrică la densitate aparentă 1,62 ;
d_a = densitate aparentă ;
E = modul elasticitate ;
E_0 = modul elasticitate la porozitate zero ;
Σ = porozitate ;
$\sigma_{c,t}$ = rezistența la compresiune și tracțiune ;
λ = rezistența exprimată după GOST.

Relațiile pun în evidență, observația că, cu cît este mai mare densitatea aparentă (porozitate mai mică, grad de grafitare mai mare), cu atît este mai mică rezistivitatea electrică ; mai rezultă că rezistența mecanică a electrodului este mai mare, la o densitate aparentă mai mare.

Densitatea mare și porozitatea mică sînt dependente de compoziția granulometrică a amestecului, de omogenizarea prin presare a amestecului, de cantitatea de liant, de condiții de coacere și grafitare.

Aspectele legate de caracteristicile amestecului de electrozi sînt puse în evidență cu rezultate bune și prin studiul microscopic al produselor ce se obțin în diferite faze ale fluxului tehnologic al fabricării electrozilor grafitați.

Pentru a urmări structura de compoziție, textura și proporțiile din compoziția granulometrică a produselor s-au analizat microscopic probe din fazele fluxului tehnologic fig. 1, schema fluxului tehnologic de fabricare

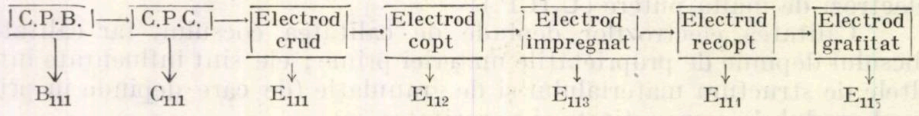


Fig. 1 — Fluxul tehnologic al fazelor de obținere a electrozilor grafitați și a niplurilor la I.P.C. Slatina

a electrozilor la I.P.C. Slatina, dintr-un lot (L_{11}), probe notate conform schemei din fig. 1, (B_{111}, C_{111}, E_{1111}, E_{112}, E_{113}, E_{114} și E_{115}).

Micrografiile din figurile 2 — 13 pun în evidență în primul rînd aspectul structurii de compoziție și raportul dintre granulele cu structuri fibros — aciculare, florale și mozaicate.

Fig. 2 — Lot L_{11}. Micrografia probei de petrol brut B_{111}. Secțiune lustruită. Structură de compoziție cu granule fibroase și florale. Mărire 80 X

Fig. 3 — Lot L_{11}. Micrografia probei de petrol calcinate C_{111}. Secțiune lustruită. Structură de compoziție cu granule fibroase, în mozaic și cu goluri. Mărire 80 X

Fig. 4 — Lot L_{11}. Micrografia probei de petrol calcinate C_{111}. Secțiune lustruită. Structură de compoziție cu granulă tip floral și goluri. Mărire 80 X

Fig. 5 — Lot L_{11}. Micrografia probei de electrod crud E_{111}. Secțiune lustruită. Structură de compoziție cu textură în stare de aranjare, după presare; granule florale și fibroase. Mărire 80 X

Fig. 6 — Lot L_{11}. Micrografia probei de electrod copt E_{112}. Secțiune lustruită. Structură de compoziție, cu granule tip floral (majoritate). Mărire 80 X

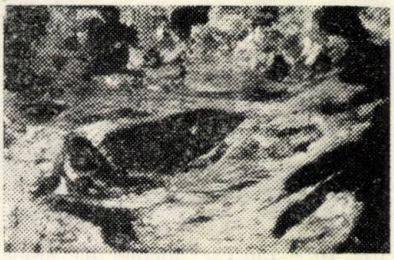


Fig. 7 — Lot L_{11}. Micrografia probe de electrod copt E_{112}. Secțiune lustruită. Structură de compoziție cu granule tip floral și goluri. Mărire 80 X

Se remarcă în fig. 2, fig. 3 și fig. 4 preponderența granulelor de tip fibros și floral, cu goluri mai puține la proba B_{111} (cocs petrol brut) și goluri rotunde și mari la probele C_{111} (cocs petrol calcinat).

Proba $_5E_{111}$ (electrod crud) — fig. 5 arată o textură încă fluidală (deci o neomogenizare și amestecare suficientă) care lasă loc apariției de goluri în faza de coacere.

Proba E_{112} (electrod copt) pune în evidență apariția de goluri alungite și orientate, care indică apariția unei structuri fibroase (fig. 6 și fig. 7).

După impregnare, la proba E_{113} golurile sînt umplute cu liant, accentuînd liniile de orientare ale golurilor; liantul pătrunde pe toate fisurile, structura avînd caracterul floral (fig. 8 și fig. 9).

Proba E_{114} (electrod recopt) evidențiază din nou apariția de goluri, în parte alungite, dar și cu goluri mari rotunjite (fig. 10 și fig. 11).

În faza de grafitare (proba E_{115}) structura este fibroasă, dar sînt prezente multe goluri, deci un grad de porozitate mai mare (fig. 12 și fig. 13). Figurile 14—17 pun în evidență comparativ tipurile structurale pentru probe R.F.G. și Japonia.

Fig. 8 — Lot L_{11}. Micrografia probei de electrod impregnat E_{113}. Secțiune lustruită. Structură de compoziție cu granule fine și goluri, textură orientată cu tendințe de aranjare. Mărire 80 X

Fig. 9 — Lot L_{11}. Micrografia probe de electrod impregnat E_{113}. Secțiune lustruită. Structură de compoziție cu granule tip floral și goluri; textură ușor marmorat — mozaicat. Mărire 80 X

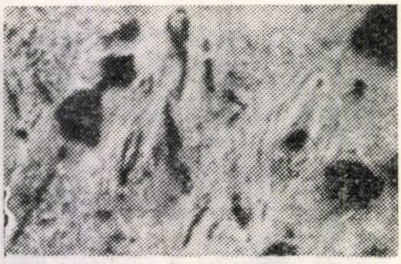


Fig. 10 — Lot L_{11}. Micrografia probei de electrod recopt E_{114}. Secțiune lustruită. Structură de compoziție cu granule ușor fibroase și goluri; textură general fibroasă și orientată. Mărire 80 X

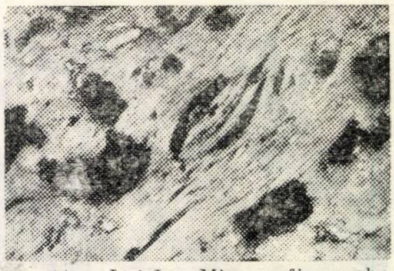


Fig. 11 — Lot L_{11}. Micrografia probe de electrod recopt E_{114}. Secțiune lustruită. Structură de compoziție cu granule fibroase și goluri; textură orientată fibroasă. Mărire 80 X

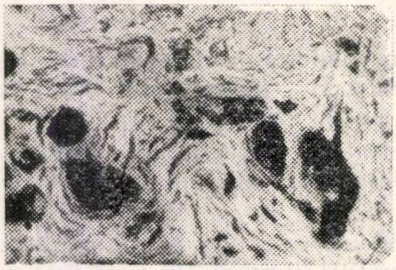


Fig. 12 — Lot L_{11}. Micrografia probei de electrod grafitizat E_{115}. Secțiune lustruită. Structură de compoziție cu masă aciculară fibrozată și cu goluri; textură ușor orientată. Mărire 80 X

Fig. 13 — Lot L_{11}. Micrografia probei de electrod grafitizat E_{115}. Secțiune lustruită. Structură de compoziție cu mase fibrozate și goluri; textură masivă ușor orientată. Mărire 80 X

Comparate cu compozițiile structurale din standardele internaționale (firmele Shell, Mitshubishi, Conco și cele din R.F.G. și Japonia), în cazul probelor indigene au rezultat fluctuații de structură în limite largi, la probele calcinate, cum apare în fig. 18, curbele fiind trasate pe baza datelor din tabelul 1.

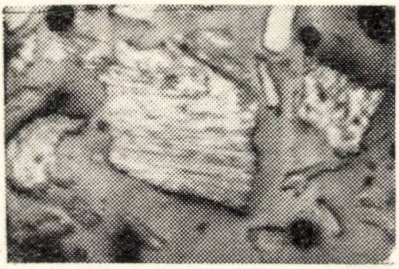


Fig. 14 — Lot L_G. Micrografia probei de cocs petrol calcinat C_G din R.F.G. Secţiune lustruită. Structură de compoziţie cu granule alungite, fibroase; textură masivă cu goluri sporadice. Mărire 80 X

Fig. 15 — Lot L_G. Micrografia probei de cocs petrol calcinat C_G din R.F.G. Secţiune lustruită. Structură de compoziţie cu granule aciculare fibroase; textură masivă cu goluri sporadice. Mărire 80X

Fig. 16 — Lot L_J. Micrografia probei de cocs petrol calcinat C_J din Japonia. Secţiune lustruită. Structură de compoziţie cu granule aciculare fibroase; textură masivă uşor orientată. Mărire 80 X

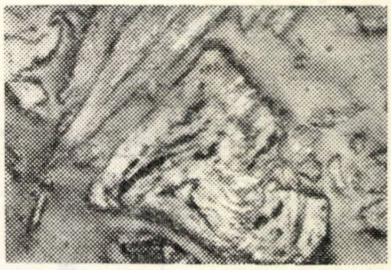


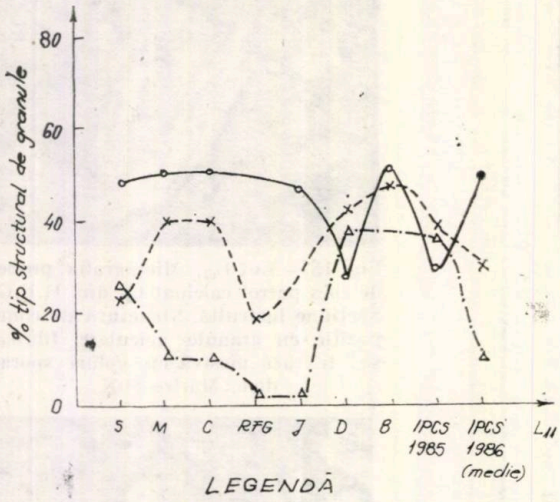
Fig. 17 — Lot L_J. Micrografia probei de cocs petrol calcinat C_J din Japonia. Secţiune lustruită. Structură de compoziţie cu granule tip floral şi fibros; textură masivă uşor orientată. Mărire 80X

Tabelul 1

Proba	Tip structură		
	Fibros %	Floral %	Mozaic %
Dărmăneşti	47,5	45,5	10,5
Slatina	28,3	40	30
	50	35	15
Shell	45	29	26
Mitshubishi	51	38	11
Conco	50,8	38	9,3
Brazi	52	—	48

Aceste structuri cu compoziţii mixte fibroase, florale şi mozaic, dar cu raporturi fluctuante în favoarea tipurilor mozaic şi floral, la produsele din ţară şi lotul L_{11}, arată că final s-a obţinut un grad mai scăzut de grafitizare, decît cel cerut electrozilor U.H.P.

Studiul microscopic a pus în evidenţă pe lîngă compoziţiile structurale şi gradul de porozitate mai mare a produselor, deci o densitate aparentă mai mică, ce pot avea implicaţii în condiţiile variabile din exploatare a electrozilor.



LEGENDĂ

Curbe de acelaş tip	Tip structură	Simbol	Firme
———	fibros	o	S = Shell
- - - - -	floral	x	M = Mitsubishi
—·—·—	mozaic	Δ	C = Conco
			B = Brazi
			D = Dărmănesti
			IPCS - Slatina

Fig. 18 — Variaţia tipurilor structurale de granule la I.P.C.Slatina în comparaţie cu cele ale unor firme străine, pentru cocsul de petrol calcinat

Acest cocs poate fi folosit eficient la mase anodice (categoria : 1 — cocs cu anizotropie mică), şi la electrozi normali (categoria 2 — cocs cu structură anizotropică fibroasă, cu adaos de faze).

BIBLIOGRAFIE

1. *P. A. Lefrank, M. F. Supon ş.a.*, Stahl und Eisen, R.F.G., nr. 16, 1984.
2. *R. Pugh*, Revue de Metallurgie C.I.T., Franţa, nr. 4, 1982, p. 363—370.
3. *H. G. Kraveţkii, V. V. Konokotin*, Ciornia metallurghia, U.R.S.S., nr. 15 (875), 1980, p. 46—47.
4. Hulesz Przeglad Gorneezy nr. 4, 1979.
5. *B. H. Baker*, Ironmaking and Steelmaking, Anglia, nr. 2, 1982.

L'étude microscopique de la structure et texture du coke du pétrole utilisé pour la fabrication des électrodes

On étudie au microscope la structure et la texture du coke du pétrol utilisé pour des sous produits et produits finits dans le flux de la fabrication des électrodes.

On établit en pourcentage, la participation des divers types de structure (fibreuse, aciculaire, mozaique, ou florale) et de texture (orientée, fluidale ou lobale), dans chaque épreuve analysée.

Les conclusions de l'étude ont marqué l'influence d'une sorte de structure et de texture pour la fabrication des électrodes U.H.P.

C.Z.: 621.771.3: 621.38
669.21

FABRICAȚIA ȘI CRACTERISTICILE MECANICE ALE FIRELOR ULTRASUBȚIRI PENTRU ELECTRONICĂ

N. ATANASIU*

În lucrare se descrie o analiză teoretică și rezultatele experimentale cu privire la trefilarea sîrmelor foarte subțiri din aur și aluminiu de puritate ridicată (99,999 %) destinate conexiunilor folosite în electronică.

De asemenea, se prezintă caracteristicile mecanice și structura sîrmei după trefilare și recoacerea în funcție de temperatură, alungire și reducerea de secțiune.

Dezvoltarea rapidă a construcției aparaturii electronice și a tehnicii de calcul necesită cantități sporite de fire din metal extrapur (Au, Al, Ag) într-o gamă dimensională diversificată, destinate executării conexiunilor a căror complexitate a crescut după ce Texas Instruments a introdus circuite integrate. Aceste produse trebuie să îndeplinească o serie de condiții în ceea ce privește calitatea lor și anume : compoziți achimică, puritatea, structura, proprietățile fizico-mecanice, cîmpul de toleranțe la diametru și aspectul suprafeței. În realizarea acestor cerințe, îmbunătățiri semnificative s-au adus în construcția echipamentelor de prelucrare, lubrefianților și filierelor fapt ce permite fabricarea firelor metalice pînă la 0,001 mm și chiar mai subțiri în condițiile prescrise de utilizatori.

Fabricarea pieselor ultrasubțiri se realizează prin deformarea plastică, în principal, prin trei procedee :

— trefilarea la rece caracterizată prin reduceri de secțiune relativ mici, coeficientul de alungire $\lambda = 1{,}1 \ldots 1{,}35$ (în funcție de metalul prelucrat) și viteze mari de tragere;

— extruziunea hidrostatică caracterizată prin reduceri însemnate de secțiune (100 :1), datorită presiunii hidrostatice din contenor care mărește ductilitatea și asigură o bună compactitate a metalului, totodată asigură o lubrifiere hidrodinamică reducînd la minimum frecarea de contact metal-scule.

— extruziunea convențională sau forjarea liberă urmată de trefilarea la rece pe mașini specializate.

Aplicarea unui anumit procedeu de fabricație a firelor ultrasubțiri depinde de mai mulți factori : dotarea cu mașini a secțiilor profilate pe

* Conf. dr. ing., catedra Tehnologia metalelor și sudură

această fabricaţie, caracteristicile tehnice şi funcţionale ale maşinilor, formabilitatea metalului, tipul producţiei şi în ultimă instanţă factorul economic, adică costul de fabricaţie a produsului finit.

Extruziunea hidrostatică este un procedeu de prelucrare care asigură o productivitate ridicată, o calitate superioară a produselor însă necesită prese mecanice specializate, costisitoare, deci investiţii mari. De aceea, trefilarea este procedeul care stă la baza obţinerii unei cantităţi însemnate de fire destinate electronicii şi microelectronicii.

În lucrarea de faţă se prezintă unele rezultate experimentale şi analiza teoretică privind fabricarea firelor de aur şi de alumiuniu prin procedeul trefilării la rece.

Tehnica experimentală

În experimentările efectuate în condiţii industriale, s-au folosit, ca material iniţial, bare de aur şi de aluminiu turnate cu diametrul de 10 mm.

Pentru asigurarea compoziţiei chimice prescrise şi a purităţii foarte ridicate a metalelor, s-a aplicat purificarea pe cale fizică prin metoda topirii zonare multiple caracterizată printr-o mare eficienţă a purificării.

Compoziţia chimică a barelor turnate a fost :

— Aur 99% şi beriliu 1 %;

— Aluminiu 99 % şi siliciu 1%

Caracteristicile mecanice ale barelor din aluminiu turnate, au fost următoarele :

— rezistenţa la rupere : $R_m = 86{,}4$ MPa;

— limita de curgere : $R_{P0{,}2} = 64{,}7$ MPa;

— alungirea : $A_5 = 11{,}5$ %

Valorile acestor caracteristici reprezintă media a trei încercări efectuate pe o maşină de tracţiune, la o viteză de 10 mm/min.

Prelucrarea barelor turnate s-a realizat prin deformare plastică la rece constînd în forjare pe două maşini rotative de forjat şi din trefilare pe maşini de trefilat cu mişcare liniară cu role de înfăşurare.

Maşinile de forjat rotative folosite au fost de tip orizontal prevăzute cu patru capete ciocan care realizează deformarea plastică a metalului. Aceste maşini realizează 1880 şi respectiv 4800 lovituri/minut şi asigură o viteză de ieşire a barei de 4 m/min.

Forjarea la rece pe maşini rotative s-a aplicat în mai multe treceri, pînă la diametrul sîrmei de 4,90 mm la aluminiu şi 4,25 mm la aur, realizînd un grad de deformare total $\lambda_T = 4{,}16$ şi respectiv $\lambda_T = 5{,}32$.

Trefilarea s-a realizat pe maşini moderne care au permis un control riguros al parametrilor tehnologici cum sînt : viteza de trefilare, forţa de tragere, reducerea de secţiune, frecarea de contact şi altele.

Pentru obţinerea dimensiunilor finale ale firelor, trefilarea s-a efectuat în trei etape şi anume :

— pe maşini de trefilat liniare;

— pe maşini de trefilat cu tobe de înfăşurare;

— pe maşini de trefilat speciale.

În cazul aluminiului s-au obținut fire cu diametre de : 0,025 ± 0,001 mm, masa 0,00132 g/m, sarcina de rupere 12...15 g și alungirea 1,5...3%, 0,038 ± 0,001 mm, masa 0,00305 g/m, sarcina de rupere 25... ...35 g și alungirea 1,5...3%; 0,050 ± 0,002 mm, masa 0,00528 g/m, sarcina de rupere 45...65 g și alungirea 1,5...3 %. Aceste date se referă la fire în stare ecruisată.

Aurul s-a trefilat în fire cu diametre de : 0,001 mm, 0,0015 mm și 0,020 mm.

În funcție de dimensiunile produselor trefilate s-au folosit filiere din aliaje dure bogate în carburi și din diamant sintetic pentru fire cu diametrul mai mic de 0,3 mm.

În vederea stabilirii unghiului optim al filierii, în funcție de natura metalului, de diametrul produsului, de gradul de deformare și de viteza de tragere s-au folosit filiere cu diferite valori ale semiunghiului conului filierei.

Pentru reducerea frecării de contact metal-scule la experimentările de trefilare efectuate s-au folosit lubrifianți : soluție de ulei emulsionat în apă a cărei concentrație era în funcție de diametrul sîrmei și ulei siliconic pentru dimensiuni mai mici.

Calculul parametrilor tehnologici

Metalul și filiera în timpul trefilării sînt reprezentate în fig. 1 unde se vede că materialul inițial cu raza R_0 intră în filieră cu semiunghiul conului α cu viteza v_0. Produsul trefilat părăsește filiera cu raza R_f și cu viteza v_f. În timpul trefilării firul este tras cu tensiunea σ_{xf}, iar frecarea dintre metal și filieră se produce în conul acesteia pe lungimea l_0 și în zona cilindrică pe lungimea L.

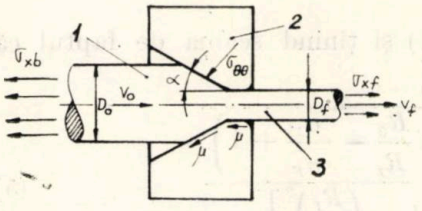


Fig. 1 — Filiera și metalul prelucrat : 1 — sîrma inițială ; 2 — filiera ; 3 — produsul trefilat

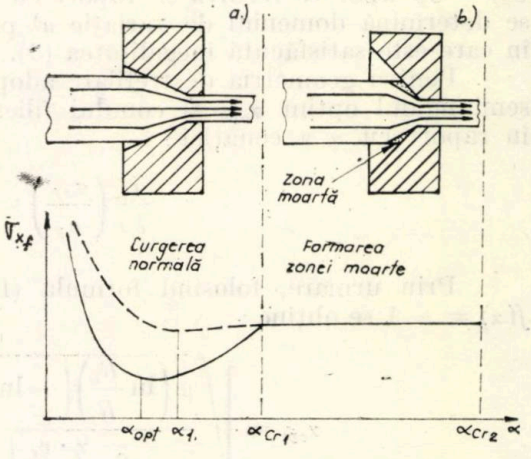


Fig. 2 — Influența unghiului filierei asupra condițiilor de curgere a metalului

Pentru calculul tensiunii de tragere s-a aplicat relația :

$$\frac{\sigma_{xf}}{\sigma_F} = \frac{\sigma_{xb}}{\sigma_F} + 2f(\alpha)\ln\frac{R_0}{R_f} + \frac{2}{3}\frac{\eta \cdot v_f}{R_f \cdot \sigma_F} \cdot \frac{1}{\sin\alpha}\left[1 - \left(\frac{R_f}{R_0}\right)^3\right]\left[1 - \cos\alpha + \right.$$

$$\left. + \frac{11}{3}(1 - \cos^3\alpha)\right] + 2\mu(\text{ctg}\,\alpha)\ln\frac{R_0}{R_f}\left[-\ln\frac{R_0}{R_f} - \frac{\sigma_{xb}}{\sigma_F} + 1\right] \quad (1)$$

în care : σ_{xf}, σ_{xb} reprezintă tensiunea de tragere și respectiv tensiunea inversă [MPa]; σ_F — limita de curgere a materialului [MPa]; R_0 și R_f — raza materialului înainte și respectiv după trefilare [mm]; η — coeficient de vîscozitate [N mm^{-2}s]; v_f — viteza de trefilare [mm/s]; α — semiunghiul filierei [grd] și μ — coeficient de frecare.

În relația (1) termenii care conțin viteza de trefilare v_f depind de parametrul adimensional;

$$R = \frac{\eta \cdot v_f}{R_f \cdot \sigma_F} \quad (2)$$

Prin urmare, influența vitezei asupra tensiunii de trefilare va fi cu atît mai însemnată cu cît raza produsului trefilat R_f este mai mică.

Pentru calculul tensiunii de tragere cu formula (1) s-a aplicat restricția rezultată din condiția de limitare superioară pentru tensiune și anume tensiunea de tragere trebuie să satisfacă inegalitatea :

$$\sigma_{xf} < \sigma_F \quad (3)$$

Pentru explicitarea acestei restricții se introduce în formula (1) $\sigma_{xf} = \sigma_F$ apoi se rezolvă în raport cu o anumită variabilă.În acest fel se determină domeniul de variație al parametrilor tehnologici (v_f, r, α) în care este satisfăcută inegalitatea (3).

Pentru geometria de trefilare adoptată și viteza de trefilare dată, semiunghiul optim α_{opt} al conului filierei se calculează prin rezolvarea în raport cu α a ecuației :

$$\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\sigma_{xf}}{\sigma_F}\right) = 0 \quad (4)$$

Prin urmare, folosind formula (1) și ținînd seama de faptul că $f(\alpha) = -1$ se obține :

$$\alpha_{opt} = \sqrt{\frac{\mu\left(\ln\frac{R_0}{R_f}\right)\left(-\ln\frac{R_0}{R_f} - \frac{\sigma_{xb}}{\sigma_F} + 1\right)}{6\frac{\eta \cdot v_f}{\sigma_F \cdot R_f}\left[1 - \left(\frac{R_f}{R_0}\right)^3\right]}} \quad (5)$$

După cum se vede din formula (4), pentru orice combinație a

parametrilor procedeului de trefilare, altele decît α, există α_{opt} al semiconului filierei care minimizează tensiunea de tragere sau maximizează reducerile posibile.

La trefilarea firelor din aluminiu și aur, metale foarte ductile, prezintă o importanță deosebită valoarea unghiului α al conului filierei (fig. 2). Astfel, în cazul unui unghi α_{opt} curgerea metalului se produce după schema din fig. 2.a. Dacă conul este prea mare atunci se formează o zonă moartă (fig. 2.b) fapt ce provoacă „lipirea" metalului de filieră și mobilizarea lui în această zonă, fenomen cunoscut sub denumirea de „încărcarea filierei". Ca urmare, se formează o suprafață de forfecare la un unghi α_1 al conului filierei, iar zona moartă acționează ca un canal pentru curgerea metalului

Corespunzător unghiului α_1 frecarea dintre suprafața zonei moarte și a metalului care curge prin filieră reprezintă tocmai valoarea rezistenței metalului de forfecare :

$$\tau = \sigma_F/\sqrt{3} \tag{6}$$

unde : σ_F reprezintă limita de curgere a metalului.

În cazul formării zonei moarte calculul tensiunii de tragere se face, de asemenea, cu relația (1) în care însă se înlocuiește α cu α_1, iar coeficientul de frecare capătă valoarea maximă.

Pentru estimarea efectului global al frecării asupra procesului de curgere a metalului prin filieră s-a folosit o lege de tip Coulomb :

$$\tau = \mu\sigma_{00} \tag{7}$$

unde : μ este un coeficient constant de frecare ; σ_{00} — componența tensiunii normală pe suprafața matriței.

Mărimea tensiunii σ_{00} s-a calculat cu formula :

$$\sigma_{00} = \sigma_{xb} + \sigma_F\left[\ln\left(\frac{R_0}{R_f}\right)^2 - 1\right] \tag{8}$$

Pentru calculul reducerii secțiunii firului după frecare trecere s-a aplicat relația :

$$r\% = 100\left[1 - \left(\frac{R_f}{R_0}\right)^2\right] \tag{9}$$

În fig. 3 s-a reprezentat variația tensiunii relative în funcție de semiunghiul conului matriței. Pentru comparație imediată s-au trasat atît curbele obținute cu relația (1) cît și cele experimentale. Se observă o bună concordanță, fapt ce confirmă valabilitatea teoriei descrise. În calculele folosite s-au introdus următoarele date : $v_f = 20$; 30 și 40 m/min ; reducerea secțiunii $r = 20{,}3\%$ și 45% ; $\sigma_{xb} = 0$.

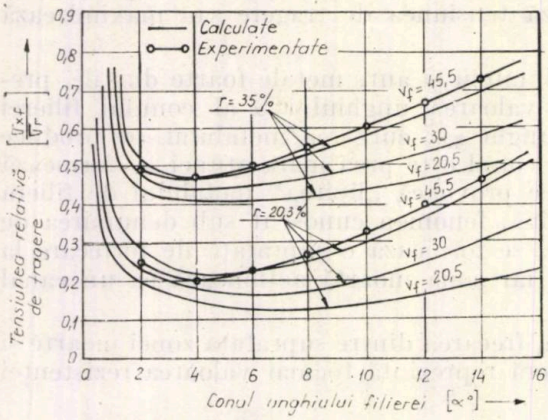


Fig. 3 — Dependența tensiunii relative de tragere de semiunghiul conului filierei pentru două reduceri de secțiune

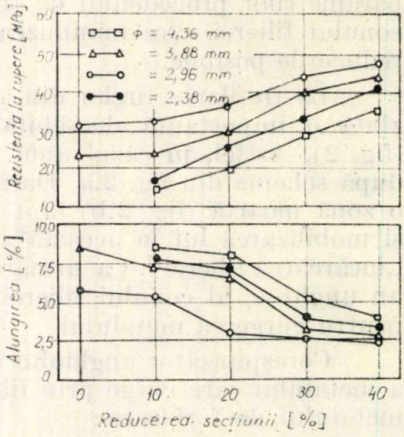


Fig. 4 — Dependența caracteristicilor mecanice ale aluminiului de reducere a secțiunii

Caracteristicile mecanice

Datorită trefilării la rece a rezultat o structură texturată caracterizată prin orientarea spațială a unei anumite direcții cristaline în jurul căreia cristalele ocupă orice poziție. Astfel, în cazul texturii fibroase la firele de aluminiu, toate cristalele sînt orientate în direcțiile [111] paralel cu direcția de curgere a metalului prin filieră.

Caracterul texturii depinde și de natura metalului astfel că la firele de aur cristalele s-au orientat cu axele [100] și [111] în timp ce la firele de aluminiu cu axele [111], paralele cu axa firului.

Trefilarea la rece determină modificări structurale în metale și ca urmare se produc variații în caracteristicile mecanice. Astfel, rezistența la rupere și limita de curgere cresc în timp ce alungirea se micșorează, de aceea metalele devin mai puțin plastice adică se ecruisează.

Pentru determinarea nivelului ecruisării la aur și aluminiu, după fiecare trecere s-au efectuat încercări la tracțiune în vederea determinării caracteristicilor mecanice. În fig. 4 s-au reprezentat pentru aluminiu valorile rezistenței la rupere și alungiri în funcție de diametrul, respectiv de reducerea secțiunii. Se observă că rezistența la rupere și limita de curgere au valorile cele mai ridicate și alungirea cele mai scăzute la reducerea de secțiune maximă.

Firele de aur și de aluminiu pentru conexiuni, în funcție de condițiile de montaj, se folosesc în stare recoaptă, parțial recoapte sau în stare ecruisată. Modificările rezistenței la rupere la firele de aur, exprimată în grame, în funcție de temperatură s-au reprezentat în fig. 5. Se observă o scădere importantă a rezistenței de rupere la temperaturi de peste 200°C indiferent de grosimea firului recopt. Aceste date se referă la o durată de menținere de 15 minute la temperatura de încălzire. Este posibil de folosit și temperaturi mai ridicate de recoacere de pînă la 400°C însă în acest caz durata de menținere se reduce puternic.

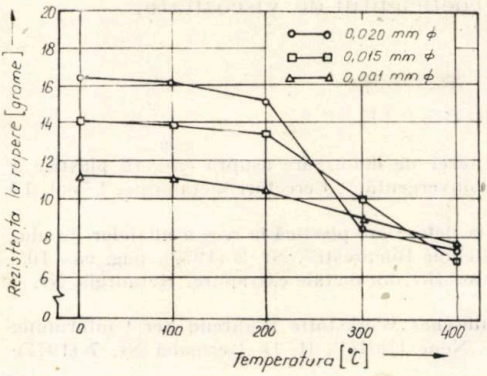


Fig. 5 — Modificarea rezistenței la rupere la fire de aur în funcție de temperatură

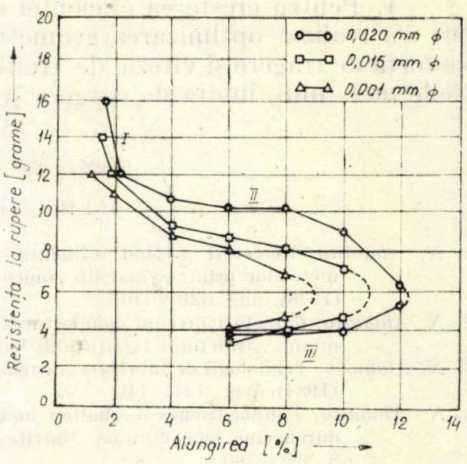


Fig. 6 — Variația rezistenței la rupere la fire de aur în funcție de alungire; I — restaurare; II — recristalizare; III — creșterea grăunților

În caracterizarea firelor pentru conexiuni, rezistența la rupere și alungirea constituie parametrii de bază. Astfel, rezistența la rupere se indică la valori minime, iar alungirea se specifică, de obicei, într-un domeniu de valori. În fig. 6 s-a reprezentat variația rezistenței la rupere în funcție de alungire, pentru fire de aur, în stare ecruisată, după restaurare, recristalizare și creșterea grăunților. După recristalizarea completă, metalul atinge valori maxime ale alungirii, datorită granulației fine care facilitează mecanismul de alunecare la frontierele grăunților. Prin depășirea duratei optime de menținere la temperatura de încălzire se produce o creștere a grăunților și ca urmare are loc o scădere a rezistenței la rupere și o descreștere a alungirii.

Concluzii

1. Aplicarea tehnologiei de trefilare la rece a permis obținerea de fire ultrasubțiri din aur și aluminiu de puritate ridicată (99,999 %) destinate electronicii și care au îndeplinit prescripțiile tehnice cu privire la structură, puritate și proprietăți termomecanice.

2. Datele obținute din calcule cu privire la parametrii tehnologici (forța de tragere, viteza de trefilare, unghiul conului filierei și reducere de secțiune) prezintă o bună concordanță cu rezultatele experimentale fapt ce indică valabilitatea relațiilor de calcul descrise bazate pe un model vîscoplastic.

3. Trefilarea firelor ultrasubțiri din metale extrapure, caracterizate prin duritate scăzută, impune stabilirea unei geometrii corespunzătoare a filierii pentru a împiedica formarea zonei moarte care favorizează „încărcarea filierii" cu metal fapt ce diminuează calitatea suprafeței firului.

4. Pentru creşterea eficienţei economice a trefilării firelor ultrasubţiri s-a realizat optimizarea geometriei focarului de deformare în funcţie de forţa de tragere şi viteza de trefilare, luînd în considerare şi caracteristicile metalului, limita de curgere şi coeficientul de vîscozitate.

BIBLIOGRAFIE

1. *N. Atanasiu*, Cercetări privind influenţa vitezei de deformare asupra curgerii plastice a metalelor printr-o matriţă conică convergentă, ,,Cercetări metalurgice'' Vol. 17 (1976), pag. 629—640.
2. *N. Atanasiu*, Cercetări privind comportarea la deformare plastică la rece a aliajelor de aluminiu, ,,Buletinul Institutului Politehnic Bucureşti'', Nr. 2 (1977), pag. 95—105.
3. *N. Atanasiu*, Tehnologii de fabricare a firelor subţiri din metale extrapure, Metaurgia Nr. 3 (1984), pag. 141—146
4. *N. Atanasiu*, Zähplastisches Verhalten metallischer Werkstoffe Während der Umformung durch eine Kegelförmige Matrite, ,,Neue Hütte'', R. D. Germană Nr. 7 (1977), S 376—380.
5. *N. Atanasiu*, Drawing of aluminium alloy wire, Calculation of optimal die angle, ,,Wirewold'', R. F. Germania, Nr. 6 (1981) pp. 140—144.
6. *T. Ramsey*, Metallurgical Behaviour of Gold Wire in Thermal Compression Bonding, ,,Solid State Technology'', Nr. 10 (1973) pp. 43—47.
7. *B. Gehman*, Gold Wire for Use in Automated Bonding, Semicon West, May (1979).
8. *E. Cohn*, High Speed Bonders Pose New Problems, New Solutions, ,,Circuit Manufacturing'', (1976), pp. 13—15.
9. *M. Thiede, A. Bischoff*, Characterizing Fine Wire for Thermocompression and Ultrasonic Bonding, Proceedings of the 1979 International Microelectronics Symposium, ISHM, November (1979) pp. 77—84.
10. *B. Avitzur*, Metal Forming: Processes and Analysis, Robert Krieger Publ. Company, New-York, 1979.

The Production and the Mechanical Properties of the Ultrathin Wires for Electronics

The paper described a theoretical analysis and experimental results concerning the drawing of the ultrathin and ultrapure (99,999 %) wires of gold and aluminium for bonders used in the electronics.

The mechanical properties and structure of wire after drawing and annealing versus temperature, elongation and reduction, are also described.

C.Z.: 621.746.6 ; 669.18

INFLUENȚA SCHIMBULUI DE CĂLDURĂ ASUPRA CURGERII ALIAJULUI LA TURNAREA PIESELOR MARI DIN OȚEL ȘI FONTĂ

C. BRATU, L. SOFRONI, FL. ȘTEFĂNESCU, S. COCOLAȘ*

Lucrarea cuprinde o analiză a procesului de curgere a aliajului în cavitatea formei la turnarea pieselor mari din aliaje feroase. Se prezintă date teoretice și experimentale necesare pentru dimensionarea corectă a rețelelor de turnare în vederea eliminării apariției defectelor sub formă de suduri reci și părți neumplute.

Procesul de umplere cu aliaj lichid a pieselor mari turnate din aliaje feroase (fonte, oțeluri) prezintă următoarele particularități :

— durată mare de turnare (de ordinul minutelor), din care cauză apar diferențe mari de timp între umplerea cu aliaj lichid a diverselor zone ale piesei ;

— variații însemnate ale suprafeței aliajului lichid pe înălțimea formei, ceea ce duce la apariția unor diferențe mari ale vitezei de ridicare și respectiv formarea unui regim nefavorabil de răcire în diferite secțiuni orizontale ale piesei ;

— apariția unor curenți de aliaj lichid dirijați, mai ales la umplerea cavităților orizontale ale formei, ceea ce poate să ducă la distrugerea continuității jetului de aliaj ;

— distanța mare pe care o parcurge aliajul în canalele de alimentare poate să ducă la o scădere considerabilă a temperaturii sale și deci la solidificarea lui.

În procesul umplerii formelor cu aliaj lichid, datorită schimbului intens de căldură prin radiație și convecție, are loc o răcire intensă a jetului, care se solidifică parțial, cu formarea unor defecte cum sînt : suduri reci, părți ale piesei incomplet umplute, crăpături, tensiuni interne etc.

Pierderile de căldură și deci micșorarea temperaturii aliajului lichid depind de viteza de curgere și de suprafața de schimb de căldură.

O importanță deosebită o prezintă viteza de curgere a aliajului în cavitatea formei de turnare.

* Șef lucrări dr. ing. ; Prof. dr. ing. ; Asist. ing. ; Șef lucrări ing., catedra Turnătorie-agregate

În prezent, calculul reţelelor de turnare convergente folosite pentru piese din fontă şi oţel se bazează pe determinarea ariei secţiunii canalelor de alimentare cu relaţia :

$$S_a = \frac{M}{\rho \cdot v_{ma} \cdot \tau}. \tag{1}$$

în care : M este masa piesei turnate, în kg ;

ρ — densitatea aliajului lichid, în kg/m³ ;

v_{ma} — viteza medie de alimentare, în m/s ;

τ — timpul de turnare, în s.

Durata optimă de turnare se determină după relaţia lui G. M. Dubiţki [3] :

$$\tau = s\sqrt[3]{\delta \cdot M}. \tag{2}$$

în care : δ este grosimea medie de perete, în mm ;

M — masa piesei, în kg ;

s — coeficient de corecţie care depinde de natura aliajului, de grosimea de perete şi de masa piesei.

Viteza medie de alimentare se calculează cu relaţia :

— la turnarea directă :

$$v_{ma} = \mu\sqrt{2\,gH}\ ; \tag{3}$$

— la turnarea indirectă (in sifon) :

$$v_{ma} = \frac{\mu\sqrt{2\,gH} + \mu\sqrt{2\,g(H-h)}}{2}, \tag{4}$$

în care : H este înălţimea piciorului de turnare, în m ;

h — înălţimea piesei, în m ;

μ — coeficientul de pierdere de viteză.

După cum rezultă din relaţiile (1) — (4), pentru stabilirea secţiunii canalelor de alimentare trebuie determinaţi timpul optim de turnare şi viteza medie de alimentare. Relaţiile (2), (3) şi (4) reflectă în mod indirect procesele de schimb de căldură care au loc în timpul umplerii formei cu aliaj lichid prin intermediul coeficienţilor s şi μ — şi se pot aplica la piese mici şi mijlocii. Însă, pentru turnarea pieselor mari, la care în timpul turnării se produce un schimb intens de căldură, folosirea relaţiilor de mai sus nu mai asigură obţinerea unor piese de calitate superioară.

Necesitatea luării în considerare a procesului de schimb de căldură în timpul turnării a fost arătată de N. I. Hvorinov, în lucrarea [1], care a determinat expresia pentru calculul valorii maxime admisibile a timpului de turnare, în cazul unei plăci verticale cu grosime mică de perete, alimentate în sifon.

N. I. Hvorinov a găsit că valoarea maximă a timpului de turnare pentru piese din oțel reprezintă 0,01 — 0,03 din timpul de solidificare. În cazul cînd durata de turnare crește pînă la 0,07 din timpul de solidificare, în piesă apar suduri reci și părți neumplute.

Condițiile de răcire a aliajului lichid în timpul curgerii sînt examinate și mai detaliat în lucrarea [5] a lui A. I. Veinik.

În practică, principala măsură care se ia pentru prevenirea apariției sudurilor reci și a părților neumplute o reprezintă mărirea vitezei de umplere cu aliaj lichid a cavității formei și deci micșorarea timpului de turnare.

Pentru a evita formarea sudurilor reci și a părților neumplute trebuie stabilit un regim optim de turnare care să asigure un proces continuu de alimentare. Pe de altă parte, viteza de alimentare a oricărei porțiuni din formă trebuie să asigure ca în fiecare moment, căldura de supraîncălzire să compenseze pierderile de căldură prin cavitatea formei.

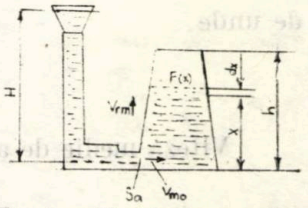


Fig. 1 — Modul de umplere cu aliaj lichid a cavității unei forme la turnarea în sifon

Plecînd de la aceste condiții să examinăm procesul de umplere cu aliaj lichid a unei forme, în cazul turnării în sifon, (fig. 1).

Se scrie ecuația :

$$(c \cdot \Delta T + L)\, \mathrm{d}F \cdot \mathrm{d}x = (q_c + q_r)\, \mathrm{d}F \cdot \mathrm{d}\tau. \qquad (5)$$

în care : c este căldura specifică ;

ΔT — gradul de supraîncălzire ;

L — căldura latentă de sodificare.

Termenul din stînga ecuației (5) reprezintă căldura care poate fi cedată de aliaj fără pierderea fluidității, iar termenul din dreapta ecuației (5) reprezintă căldura pierdută prin suprafața $\mathrm{d}F$ în timpul $\mathrm{d}\tau$ prin convecție (q_c) și radiație (q_r).

Din ecuația (5) se obține :

$$\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}\tau} = \frac{q_c + q_r}{c \cdot \Delta T + L} = v_{rm}, \qquad (6)$$

în care, v_{rm} este viteza minimă admisibilă de ridicare a aliajului în formă.

După lucrarea [3] vitezele admisibile de ridicare a nivelului aliajului în formă, pentru evitarea sudurilor reci și a părților neumplute, sînt următoarele :

— pentru piese din fontă :

Grosimea de perete δ, *în mm*	v_r, *în mm/s*
>40	8 — 10
10 — 40	10 — 20
4 — 10	20 — 30
1,5 — 4	30 — 100

— pentru piese din oţel :

Grosimea de perete δ, în mm	v_{rm}, în mm/s
7—10	20
10—40	10
40	8

Cu cît este mai mare raportul dintre suprafaţa şi volumul piesei turnate cu atît mai mare trebuie să fie viteza de ridicare ; aceasta înseamnă că la creşterea grosimii pereţilor valorile minime ale vitezei admisibile de ridicare se micşorează.

Pe baza legii continuităţii se poate scrie ecuaţia :

$$S_a \cdot v_{ma} = F(x) \cdot v_{rm}, \tag{7}$$

de unde

$$S_a = \frac{v_{rm}}{v_{ma}} F(x) = K \cdot F(x). \tag{8}$$

Viteza medie de alimentare v_{ma} se pote determina cu relaţia :

$$v_{ma} = \frac{\mu \sqrt{2g} \cdot V}{\int_0^h \frac{F(x)}{\sqrt{H-x}} \, dx}, \tag{9}$$

în care : V este volumul piesei, în m^3 ;

$F(x)$ — aria secţiunii orizontale pe înălţimea piesei, în m^2, iar viteza minimă admisibilă de ridicare v_{rm} se calculează cu relaţia (6).

Analizînd ecuaţia (8) se pot trage următoarele concluzii :

— viteza medie de alimentare reflectă procesul hidraulic al umplerii formei, iar viteza minimă admisibilă de ridicare a aliajului în formă reflectă procesele de schimb de căldură care au loc la umplerea formei ;

— turnarea pieselor mari poate fi caracterizată printr-un criteriu $K = v_{rm}/v_{ma}$, din care rezultă că pentru fiecare secţiune orizontală $F(x)$ există o viteză admisibilă de turnare, iar calculul vitezei de turnare trebuie să se facă după secţiunea cea mai periculoasă, acolo unde mărimea $K \cdot F(x)$ are valoarea maximă ;

— pentru determinarea ariei secţiunii canalelor de alimentare şi a vitezei de turnare trebuie să se cunoască valoarea critică a vitezei de ridicare la care nu se produce solidificarea suprafeţei aliajului lichid.

Valorile vitezei critice de ridicare v_{rm} se pot determina pe cale teoretică, ţinînd cont de proprietăţile termofizice ale formei (temperatura T_f şi coeficientul de acumulare a căldurii b_f), de geometria piesei (înălţimea h şi grosimea de perete δ) precum şi de proprietăţile termofizice ale aliajului care se toarnă (temperatura de turnare T_t, căldura latentă de solidificare L, căldura specifică c şi intervalul de solidificare ΔT_k), adică o dependenţă multiplă de forma :

$$v_{rm} = f(T_f, b_f, h, \delta, T_t, L, c, \Delta T_k). \tag{10}$$

Pe baza datelor experimentale prelucrate rezultă că dependența este exponențială.

În cazul turnării oțelurilor nealiate (C = 0,3 %) în forme din amestec obișnuit cu $T_f = 20$ °C și $b_f = 1300 - 1600$ W · s$^{1/2}$/(m^2 · K) :

$$v_{rm} = \left(\frac{h}{\delta}\right)^{0{,}21 \ln 1{,}4 \cdot \sqrt{h}}, \tag{11}$$

iar la turnarea în forme din amestec cu cromit cu $T_f = 20$ °C și $b_f = 2000 - 2500$ W · s$^{1/2}$/(m^2 · K) :

$$v_{rm} = \left(\frac{h}{\delta}\right)^{0{,}34 \ln 1{,}4 \cdot \sqrt{h}}. \tag{12}$$

Dependențele (11) și (12) sînt prezentate în figurile 2, a și 2, b.

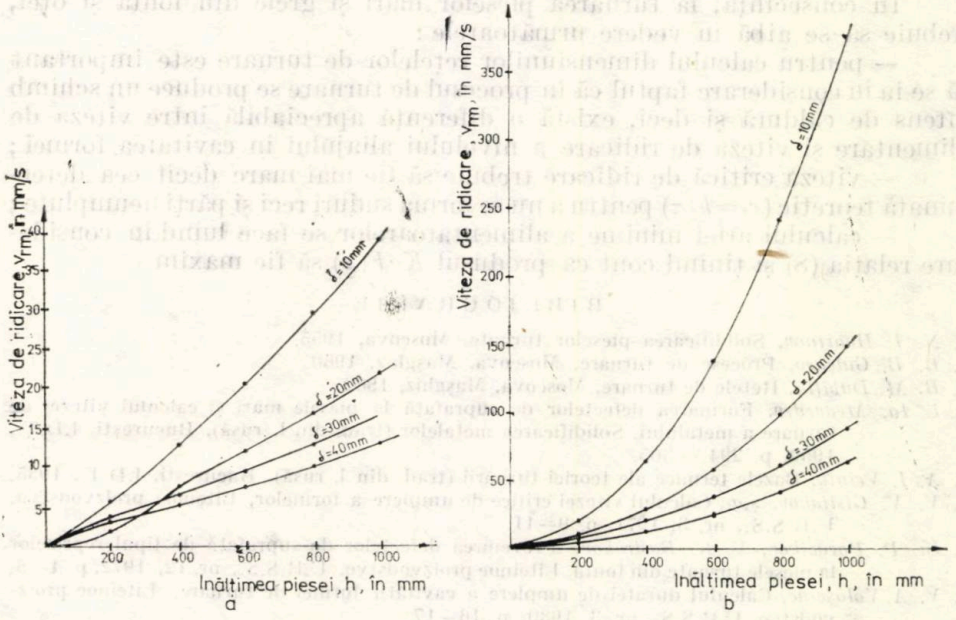


Fig. 2 — Dependența vitezei critice de ridicare de înălțimea piesei, grosimea de perete și coeficientul de acumulare a căldurii b_f :
a — $b_f = 1300 - 1600$ W · s$^{1/2}$/(m^2 · K); b — $b_f = 2000 - 2500$ W · s$^{1/2}$/(m^2 · K)

Datele obținute au fost comparate cu cele stabilite pe cale experimentală în lucrarea [11] (tab. 1).

Rezultă că viteza critică de ridicare a aliajului în cavitatea formei trebuie să crească cu înălțimea piesei și este cu atît mai mare cu cît grosimea de perete este mai mică. De asemenea, rezultă că odată cu mărirea coeficientului de acumulare a căldurii este necesară creșterea vitezei de ridicare, deoarece aliajul cedează mai repede căldura de supraîncălzire.

Tabelul 1

Viteza minimă de ridicare, în mm/s

Grosimea peretelui piesei, în mm	Tipul formei şi înălţimea piesei, în mm					
	Amestec cu argilă		Amestec cu cromit		Pastă din cromit sau magnezită — cromit	
	< 400	400—750	700—1100	1100—1400	500—900	900—1400
25—50	10—15	15—20	—	—	15—25	25—35
50—70	8—10	10—15	18—26	26—30	10—18	18—26
70—130	—	—	15—23	23—26	7—12	13—22
>130	—	—	9—15	15—20	7—11	—

În consecinţă, la turnarea pieselor mari şi grele din fontă şi oţel, trebuie să se aibă în vedere următoarele :

— pentru calculul dimensiunilor reţelelor de turnare este important să se ia în considerare faptul că în procesul de turnare se produce un schimb intens de căldură şi deci, există o diferenţă apreciabilă între viteza de alimentare şi viteza de ridicare a nivelului aliajului în cavitatea formei ;

— viteza critică de ridicare trebuie să fie mai mare decît cea determinată teoretic ($v_t = h/\tau$) pentru a nu se forma suduri reci şi părţi neumplute ;

— calculul ariei minime a alimentatoarelor se face luînd în considerare relaţia (8) şi ţinînd cont ca produsul $K \cdot F(x)$ să fie maxim.

BIBLIOGRAFIE

1. *N. I. Hvorinov*, Solidificarea pieselor turnate, Moscova, 1955.
2. *B. B. Guleaev*, Procese de turnare, Moscova, Maşghiz, 1960.
3. *B. M. Dubiţki*, Reţele de turnare, Moscova, Maşghiz, 1962.
4. *I. Ia. Medvedev*, Formarea defectelor de suprafaţă la piesele mari şi calculul vitezei de turnare a metalului. Solidificarea metalelor (trad. din l. rusă), Bucureşti, I.D.T., 1959, p. 294 — 305.
5. *A. I. Veinik*, Bazele termice ale teoriei turnării (trad. din l. rusă), Bucureşti, I.D.T., 1955.
6. *V. V. Cistiakov, ş.a.*, Calculul vitezei critice de umplere a formelor, Liteinoe proizvodstvo, U.R.S.S., nr. 3, 1971, p. 9—11.
7. *Iu. P. Paracikov, V. K. Bastrakov*, Prevenirea defectelor de suprafaţă de tipul reprizelor la piesele turnate din fontă, Liteinoe proizvodstvo, U.R.S.S., nr. 12, 1972, p. 4—5.
8. *V. A. Voloşciuc*, Calculul duratei de umplere a cavităţii formei de turnare, Liteinoe proizvodstvo, U.R.S.S., nr. 3, 1980, p. 16—17.
9. *V. V. Cistiakov, ş. a.*, Nomogramă pentru calculul vitezei de umplere a formelor din amestec la turnarea oţelurilor rezistente la coroziune, Liteinoe proizvodstvo, U.R.S.S., nr. 3, 1986, p. 22.
10. *V. V. Cistiakov, V. M. Vozdvijenskii*, Analiza criterială a influenţei procesului de curgere asupra cristalizării aliajului. Liteinoe proizvodstvo, U.R.S.S., nr. 1, 1986, p. 31—32.
11. *Iu. P. Pişminţev*, Reţele de turnare etajate, Liteinoe proizvodstvo, U.R.S.S., nr. 6, 1983, p. 17—18.

Influence of Heat Transfer on Alloy Flow at Pouring of Large Steel and Iron Castings

The paper presents an analysis of the process of alloy flow in the mould cavity at the pouring of large ferrous alloy castings. The theoretical and experimental data necessary to the correct calculation of the feeding network so as to avoid the formation of defects.

C.Z.: 620.178.2
669.14.018.29

CERCETĂRI PRIVIND PREVENIREA FENOMENULUI DE FRAGILIZARE DATORITĂ HIDROGENULUI LA OȚELURI DE CONSTRUCȚII SLAB ALIATE SUPUSE ACOPERIRILOR GALVANICE

SIMONA ZAMFIR, ALEXANDRA DOBRE*

Se studiază fenomenul de fragilizare la hidrogen în cazul acoperirilor electrolitice a unui oțel slab aliat pentru construcții ca și metodele de prevenire a fragilizării la hidrogen și condițiile care se impun pentru obținerea unor caracteristici mecanice superioare ale oțelului cadmiat.

Acoperirea electrochimică ca și curățirea în acizi sau decaparea electrolitică a oțelurilor de construcții slab aliate, poate fi însoțită de degajarea hidrogenului atomic care poate fi adsorbit de oțel și care se produce mai ales la oțelurile cu o duritate mai mare de 30 HRC.

Pentru a pătrunde în rețeaua cristalină a oțelului, hidrogenul trebuie să fie adsorbit de suprafața metalului solid sub diferite forme atomice sau moleculare; ioni de hidrogen (H^+), ioni de (H^-), hidrogen molecular (H_2), ioni de molecule de hidrogen (H_2^+) sau ioni de hidruri (H_3O^+).

Prezența hidrogenului în structura oțelului are un efect fragilizant.

Mecanismul fragilizării provocate de hidrogen este diferit în funcție de temperatura de lucru, presiunea parțială a hidrogenului, modul de solicitare mecanică, compoziția chimică a oțelului, mărimea grăunților cristalini ca și densitatea defectelor structurale.

Pătrunderea și deplasarea hidrogenului în oțelul solid poate să aibă loc de-a lungul limitelor dintre grăunți, sublimite, limitele dintre precipitate și matrice, limitele de macle și dislocațiile cînd sînt orientate paralel cu fluxul de difuzie. Defectele rețelei cristaline, în funcție de valorile energiei de interacțiune cu hidrogenul care difuzează pot juca rol de captatori (capcane) care pot fi : atractivi, fizice sau micști.

Capcanele atractive sînt zone ale rețelei cristaline în care atomii de hidrogen sînt supuși unor forțe de atracție. Asupra unui atom de hidrogen care difuzează pot acționa forțe de atracție determinate de cîmpurile electrice, cîmpuri de tensiuni, de gradienții termici și de diferențele de potențial chimic. Forțele determinate de cîmpurile de tensiuni provin din tensiunile elastice produse de prezența în structura cristalină a unor imperfecțiuni cum sînt : dislocațiile, limitele de grăunți, sublimitele, etc. Forțele

* Șef lucrări dr. ing.; Șef lucrări ing., catedra Metalurgie fizică

generate de gradienți termici apar în special la răcirea pieselor groase cînd în mod inevitabil se crează o distribuție neuniformă în masa produsului. Forțele determinate de gradienții chimici își au originea în diferențele dintre activitățile chimice ale hidrogenului dizolvat în oțel, activități care depind de concentrațiile hidrogenului în diferite forme.

Capcanele atractive se caracterizează prin energia de interacțiune hidrogen- capcană minimă astfel încît ionul sau atomul de hidrogen poate părăsi ușor o astfel de capcană. Spre deosebire de capcanele atractive, capcanele fizice, prezintă o energie de interacțiune hidrogen-capcană mare. Exemple de astfel de capcane sînt : interfețele incoerente dintre precipitate și matrice, sulfuri, pori, microfisuri.

De fiecare dată cînd în oțelul cu hidrogen nu s-au produs micro sau macrodefecte, efectul fragilizant al hidrogenului dispare o dată cu eliminarea acestuia. Dacă în schimb datorită unor tensiuni interne suficient de mari și în prezența unor componenți structurali de călire, în piese s-au produs defecte interne sau superficiale, atunci nici un tratament de eliminare a hidrogenului nu poate asigura readucerea proprietăților oțelului afectat la valorile inițiale.

Tratamentele chimice și electrochimice se desfășoară la temperaturi relativ scăzute și cu durate ale proceselor relativ scurte. Efectul fragilizant al hidrogenului se micșorează cu scăderea temperaturii, datorită reducerii capacității de difuzie a hidrogenului. La temperaturi mai mici de 220°C acțiunea hidrogenului se manifestă prin scăderea limitei de curgere a oțelului respectiv eliminarea capacității sale de deformare.

Viteza de pătrundere a hidrogenului se mărește o dată cu creșterea conținutului de carbon al oțelului. De asemenea, s-a constatat că influențe asemănătoare sînt exercitate de mulți factori ca de exemplu : gradul de ecruisare, starea inițială a suprafețelor, natura și structura cristalină a straturilor galvanice depuse, inhibitori, randamentul electric al electrolitului.

Exceptînd influența temperaturii și a solicitării exterioare, fenomenul fragilizării prin hidrogen este influențat în principal de : mediu și de material.

Efectul fragilizant este influențat direct de concentrația hidrogenului adsorbit și prezintă influență numai cînd cantitatea de hidrogen adsorbit care apoi pătrunde prin difuzie în oțel este mai mare sau egală cu concentrația critică necesară provocării fisurilor materialului. Concentrația critică a hidrogenului necesar fragilizării depinde numai de factori metalografici cum ar fi prezența Mo, Ti, care micșorează difuzia hidrogenului și formează carburi mai stabile decît concentrația, natura, forma și dimensiunile impurităților.

Efectul fragilizant al hidrogenului manifestat în timpul acțiunii chimice sau electrochimice are loc totdeauna concomitent cu acțiunea unor medii superficial active. Deci peste fragilitatea datorită hidrogenului se poate suprapune și efectul fragilizant al acestor medii.

Cercetările în vederea stabilirii influenței depunerilor galvanice și măsurile pentru prevenirea fragilizării la hidrogen, a unor mărci de oțeluri acoperite galvanic au fost efectuate pe o marcă standardizată de oțel slab aliat 34MoCrNi15 cu compoziția chimică din tabelul 1.

Tabelul 1

Compoziţia chimică a oţelului 34MoCrNi15

Marca oţelului	Compoziţie chimică, %							
	C	Mn	S	P	Cr	Ni	Mo	Si
34MoCrNi15	0,35	0,6	0,002	0,03	1,6	1,5	0,2	

Deoarece acoperirea galvanică se execută la piesele tratate termic final, experimentările s-au efectuat pe probe de tracţiune şi rezilienţă prelevate din barele tratate termic anterior. Parametrii de tratament termic aplicaţi barelor de oţel slab aliat sînt indicaţi în tabelul 2.

Tabelul 2

Parametrii tratamentelor termice aplicate

Marca oţelului	Tratament termic			
	Călire		Revenire	
	Temperatura °C	Mediu răcire	Temperatura °C	Mediu răcire
34MoCrNi15	830—860	ulei	540—600	aer

S-au determinat caracteristicile mecanice ale oţelului (tab. 3).

Tabelul 3

Caracteristicile mecanice ale oţelului tratat termic

Marca oţelului	Linia de curgere daN/mm²	Rezistenţa la rupere daN/mm²	Alungire %	Strictiune %	Duritate HRC
34MoCrNi15	114	125	14—16%	58	40

În vederea evidenţierii modificărilor structurale ale materialului s-au efectuat cercetări microstructurale ale oţelurilor în starea iniţială care indică o structură sorbitică uniformă pe secţiunea pieselor (fig. 1). Pentru

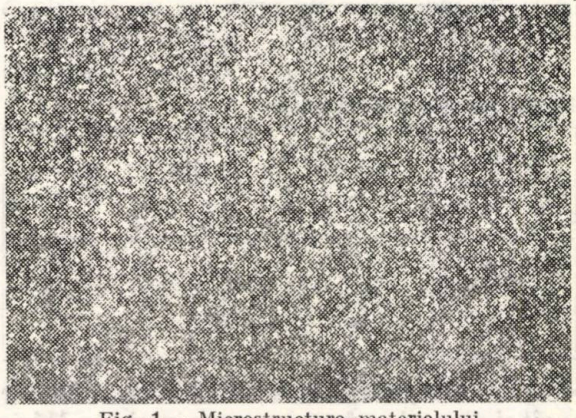


Fig. 1 — Microstructura materialului în stare tratată termic

Fig. 2 — Suprafaţa de rupere în proba decapată

elucidarea deplină a cauzelor care conduc la fragilizarea oţelurilor acoperite galvanic şi a mijloacelor de eliminare a acestei fragilizări au fost efectuate mai multe variante tehnologice prezentate în tabelul 4.

Tabelul 4

Variantele tehnologice aplicate în vederea eliminării efectului fragilizant al hidrogenului

Varianta	Operaţia					
I	Decapare Timp de menţinere		Cadmiere Grosime strat		Dehidrogenare 175–200°C Timp menţinere	
	2 min	60 min	8 μ	12 μ	4 h	4 h
II	Decapare Timp de menţinere		Dehidrogenare 175–200°C Timp de menţinere		Cadmiere Grosime de strat	Dehidro-genare 175–200°C
	2 min	60 min	4 h	8 h	8 μ	8 h
III	Detensionare 170°C Timp de menţinere		Decapare Timp de menţinere		Cadmiere Grosime de strat	Dehidro-genare 175–200°C
	4 h		2 min.		8 μ 12 μ	8 h

S-au pregătit suprafeţele probelor înainte de galvanizare prin două metode, în funcţie de gradul de impurificare al suprafeţei de prelucrat şi anume :

— decapare energică a straturilor de oxizi în soluţii relativ concentrate la care se adaugă inhibitori timp de cîteva zeci de minute ;

— decapare uşoară pentru îndepărtarea peliculelor fine, în soluţii acide diluate, 1 minut.

Probele din oţel slab aliat cu un strat gros de oxid au necesitat o decapare mai îndelungată, iar cele prelucrate o decapare uşoară.

S-au determinat caracteristicile mecanice ale probelor în cele două stări (tabel 5).

Tabelul 5

Caracteristicile mecanice ale probelor după decapare

Timp de decapare	Limita de curgere daN/mm²	Rezistenţa la rupere, daN/mm²	Alungire %	Strictiune %	KCU J/cm²
Decapare 2 minute	108,2	117	15	51	10
Decapare 60 minute	108	115,9	14	51	9,2

Analiza acestor rezultate relevă o micşorare a valorilor caracteristicilor mecanice atît la încercări statice cît şi dinamice, faţă de starea iniţială. Mărirea duratei de menţinere la decapare a dus la micşorarea rezilienţei. Această

modificare a proprietăţilor se datoreşte acţiunii hidrogenului, fenomen confirmat şi de cercetările microstructurale ale suprafeţei de rupere fig. 2. Se observă că ruperea îşi păstrează caracterul ductil dar apar goluri datorate incluziunilor de gaze, aceste goluri sînt mai mici în probele menţinute mai puţin la decapare.

Probele decapate au fost supuse cadmierii, straturi de 8μ şi 12μ iar caracteristicile mecanice obţinute sînt prezentate în tabelul 6.

Tabelul 6

Caracteristicile mecanice ale probelor cadmiate

Marca oţelului	Grosimea de strat cadmiat (μ)	Limita de curgere daN/mm²	Rezistenţa la rupere daN/mm²	Alungire %	Strictiune %	KCU J/cm²	HRC
34MoCrNi15	8	106,5	117,8	11	51	5,9	39
	12	105,9	117,3	10	51	5,8	39

Cadmierea a dus la scăderea simţitoare a plasticităţii şi tenacităţii oţelului iar suprafaţa de rupere are un caracter mixt ductil-fragil fig. 3 a,b. Ruperea prezintă un caracter intergranular datorită fragilizării limitelor de către hidrogen.

Fig. 3 — Suprafaţa de rupere în probele decapate şi cadmiate. a). 8 μ ; b) 12 μ

Fig. 4 — Suprafaţa de rupere după tratamentul de dehidrogenare

Tratamentul termic de dehidrogenare a fost efectuat la temperatura de 175 — 200° C cu durate de menţinere de 4h şi 8h, imediat după operaţia de cadmiere. Valorile obţinute pentru caracteristicile mecanice, (tabelul 7) după o menţinere de 8 h relevă o creştere a proprietăţilor de plasticitate şi tenacitate, ruperea căpătînd un caracter ductil, fig. 4.

Menţinerile la temperatura de tratament timp de 4 h au condus la obţinerea unor caracteristici de plasticitate şi tenacitate mai scăzute, alungirea a fost de 12%, strictiunea de 51% iar KCU 8—9 J/cm².

Tabelul 7

Caracteristicile mecanice după tratamentul de dehidrogenare

Marca oțelului	Limita de curgere daN/mm²	Reistența la rupere daN/mm²	Alungire %	Strictiune %	KCU J/cm²	HRC
34MoCrNi15	112	124,2	15	58	10,2	39

Aplicarea unui tratament termic de dehidrogenare înainte de cadmiere a condus la obținerea unor caracteristici mecanice mai bune atît imediat după cadmiere, cît și după dehidrogenarea finală, tabelul 8.

Tabelul 8

Caracteristicile mecanice obținute după aplicarea diferitelor variante tehnologice

Starea materialului	Limita de curgere daN/mm²	Rezistența la rupere daN/mm²	Alungire %	Strictiune	KCU 30/2 J/cm²
Decapare + dehidrogenare + cadmiere	108	119,4	13	51	8,8
Decapare + dehidrogenare + cadmiere + dehidrogenare	109,5	123,5	14—15	58	10,2

Analiza suprafețelor de rupere indică o rupere mai ductilă a pieselor dehidrogenate anterior cadmierii (fig. 5 a,b).

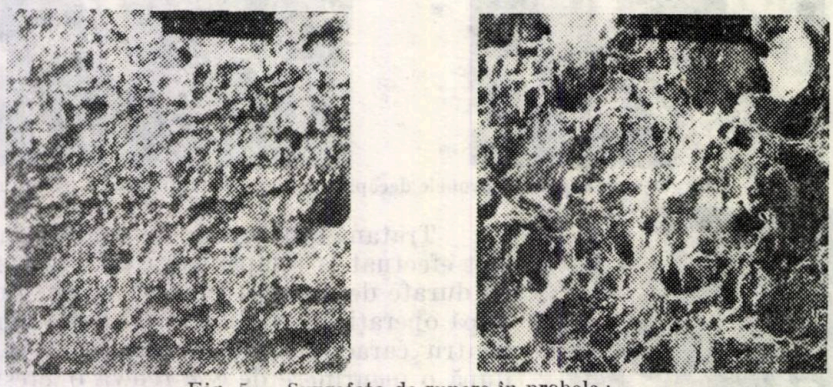


Fig. 5 — Suprafața de rupere în probele :
a). decapate + dehidrogenate + cadmiate
b). decapate + dehidrogenate + cadmiate + dehidrogenare

Aplicarea la cadmiere a unui strat de 1 μ urmat de tratament de dehidrogenare 8 h și apoi cotinuarea cadmierii 11μ pentru obținerea stratului de 12μ, fără aplicarea finală a tratamentului de dehidrogenare nu a condus la obținerea unor caracteristici mecanice de plasticitate și tenacitate optime (tabelul 9).

Tabelul 9

Caracteristicile mecanice obținute după aplicarea unei noi variante

Material	Limita de curgere daN/mm²	Rezistența la rupere daN/mm²	Alungire %	Strictiune %	KCU 30/2 J/cm³
34MoCrNi15	114,6	123,5	13	51	8,8

Analiza rezultatelor experimentale permite elaborarea unor instrucțiuni privind prevenirea fragilizării stratului cadmiat :

— evitarea duratelor lungi de decapare;

— aplicarea unui tratament termic de dehidrogenare a pieselor care au suferit anterior prelucrări mecanice;

— aplicarea unui tratament termic de dehidrogenare după decapare, dacă nu au fost utilizați inhibitori la decapare și dacă durata de menținere la decapare a fost lungă după care se efectuează o degresare și o decapare de scurtă durată;

— după acoperire piesele se supun tratamentului de dehidrogenare în maximum 4 ore de la cadmiere. Temperatura de tratament este 180—220°C cu durata de 8—20 h. Cu cît temperatura este mai joasă, durata de menținere este mai mare. Excepții fac piesele călite superficial la care temperatura de tratament nu va depăși 130 — 150°C.

BIBLIOGRAFIE

1. *V. R. Evans*, The corrosion and oxidation of metals, London, 1960.
2. *Gh. Hagymas, C. Firoiu*, Coroziunea și protecția metalelor, Ed. Tehnică, București, 1963.
3. *M. C. Petit, D. Desjardins, B. Darrientort*, Les mémoires scientifiques de la Revue de métallurgie, nr. 4—04.10977. pag. 207.

Recherches concernant la prévention du phénomène de fragilisation due à l'hydrogéne des aciers faiblement alliés de construction soumis aux revêtements galvaniques

Ils ont étudié les phénomenes de fragilisation à l'hydrogéne dans le cas du revêtement électrolitique d'un acier faiblement allié,pour les constructions, les méthodes de prévention de la fragilisation à l'hydrogéne et les conditions qui s'imposent pour l'obtention des caractéristiques mécaniques supérieures de l'acier cadmié.

Caracteristicile mecanice obținute după aplicarea unei noi variante

Material	Limita de curgere daN/mm²	Rezistența la rupere daN/mm²	Alungire %	Strângere %	KCU 30/2 J/cm²
33MoCrN15	114,6	123,5	21	51	8,8

Analiza rezultatelor experimentale permite efectuarea unor bistrețuni privind precizarea tratamentului studiat :

— evitarea duratei lungi de decapare ;

— aplicarea unui tratament termic de deshidrogenare a piesei-lor care au suferit anterior prelucrări mecanice ;

— aplicarea unui tratament termic de deshidrogenare după decapare, dacă nu s-a folosit utilizarea inhibitori la decapare și dacă durata de menținere la decapare a fost lungă după care se efectuează o degresare și o decapare de scurtă durată ;

— după acoperire piesele se supun tratamentului de deshidrogenare în mediu de 4 ore de la cadmiere. Temperatura de tratament este 150—220°C cu durate de 8—20 h. Cu cît temperatura este mai joasă, durata de menținere este mai mare. Excepție fac piesele călite superficial la care temperatura de tratament nu va depăși 130 — 150°C.

BIBLIOGRAFIE

1. V. R. Evans, The corrosion and oxidation of metals, London, 1960.
2. Gh. Buzgure, c.a., Vernin, Coroziunea și protecția metalelor, Ed. Tehnică, București, 1962.
3. M. C. Pădi, D. Desiderius, H. Dorobanțu, Les mémoires scientifiques de la Revue de métallurgie, no. 4—6/1967, pag. 307.

Recherches concernant la prévention du phénomène de fragilisation due à l'hydrogène des aciers faiblement alliés de construction soumis aux revêtements galvaniques

Il est étudié les phénomènes de fragilisation à l'hydrogène dans le cas du revêtement électrolytique d'un acier faiblement allié pour les constructions, les modes de prévention de la fragilisation à l'hydrogène et les conditions qui s'imposent pour l'obtention des caractéristiques mécaniques supérieures de l'acier cadmié.

C.Z.: 621—68
669.0—1

POSIBILITĂȚI DE UTILIZARE A RESURSELOR ENERGETICE SECUNDARE ÎN UZINELE DE METALURGIE NEFEROASĂ

DANIELA NAGY*

Lucrarea se referă la exploatarea eficientă a agregatelor metalurgice, prin utilizarea unei importante resurse energetice secundare din metalurgie: căldura fizică a gazelor arse.

Se propun două căi importante de utilizare a căldurii fizice a gazelor arse obținute în agregatele metalurgice.

Direcțiile principale de utilizare a resurselor energetice secundare, provenite din ramura metalurgiei neferoase sînt: utilizarea căldurii fizice a gazelor arse, utilizarea căldurii fizice a zgurilor metalurgice.

Lucrarea de față se va referi numai la căldura fizică a gazelor arse.

Căldura fizică a resurselor energetice secundare poate fi calculată estimativ cu ajutorul relației:

$$Q_r = 1{,}163 \cdot V \cdot c\ (t_1 - t_2), \qquad (W) \qquad (1)$$

unde: V — cantitatea de purtător de căldură la ieșirea din agregatele metalurgice, m^3/h;

c — căldura specifică medie a purtătorului de căldură, $Kcal/m^3\ °C$;

t_1 — temperatura purtătorului de căldură la ieșirea din agregatele metalurgice, °C;

t_2 — temperatura minimă la care se poate răci purtătorul de căldură în instalația de recuperare a căldurii, °C.

Căldura fizică a gazelor arse se poate utiliza atît pentru producerea aburului cît și pentru preîncălzirea aerului tehnologic. Alegerea direcției optime de utilizare a căldurii gazelor depinde de structura bilanțului termic și caracterul purtătorului de căldură.

a) Utilizarea gazelor arse la preîncălzirea aerului tehnologic

Economia de căldură în acest caz va fi cu atît mai mare cu cît temperatura aerului preîncălzit va fi mai ridicată.

În cazul cuptorului cu reverberație, la un randament termic = 0,3, eficiența utilizării căldurii pentru preîncălzirea aerului în comparație cu

* Asist. ing., catedra Turnătorie — agregate

utilizarea ei pentru producerea aburului creşte de trei ori. La acest avantaj se adaugă creşterea productivităţii cuptorului după cum rezultă din relaţia :

$$\frac{\Delta M}{M} = \xi \cdot \eta_g \cdot \frac{q_g}{\eta_c} \tag{2}$$

unde

M — productivitatea cuptorului;
ΔM — creşterea productivităţii cuptorului datorită preîncălzirii aerului;
q_g — pierderile relative de căldură cu gazele arse;
η_c — randamentul termic al cuptorului;
η_g — randamentul de recuperare a gazelor.

$$\xi = \frac{1{,}5}{\frac{t_g + 273}{1.000}\left[1 - \frac{Q_1}{Q_2}\right]}$$

Deci :

$$\frac{\Delta M}{M} \cong q_g \frac{\eta_t}{\eta_c} \cdot \frac{1{,}5}{\frac{t_g + 273}{1.000}\left[1 - \frac{Q_1}{Q_2}\right]}$$

unde :

t_g — temperatura teoretică de ardere, °C;
Q_1 — căldura degajată de baia metalică;
Q_2 — căldura primită de baia metalică;
η_t — raportul dintre căldura utilizată pentru preîncălzirea aerului şi căldura totală a gazelor arse.

Dacă se consideră $\eta_c = 0{,}3$; $t_g = 1500$ °C; $\eta_t = 0{,}45$ şi $\frac{Q_1}{Q_2} \cong 0{,}7$ prin rezolvarea ecuaţiei de mai sus rezultă că creşterea cantităţii de căldură a gazelor arse utilizate la preîncălzitea aerului cu 1% conduce la creşterea productivităţii cuptorului cu aproximativ 2,5%.

Căldura obţinută ca rezultat al arderii combustibilului se utilizează parţial în spaţiul de lucru al cuptorului. Coeficientul de utilizare a căldurii combustibilului (fără considerarea căldurii reacţiilor exoterme la prăjire) se determină din relaţia :

$$\eta_{\text{comb.}} = \frac{P_i - V \cdot c \cdot t}{P_i} \tag{3}$$

unde :

P_i — puterea calorică a combustibilului, J/kg;
V, c, t — volumul, căldura specifică şi temperatura gazelor rezultate la arderea unui kg. de combustibil.

Căldura aerului preîncălzit pentru arderea combustibilului se utilizează total, ceea ce conduce la o economie de combustibil.

Influenţa preîncălzirii aerului asupra economiei de căldură a agregatului tehnologic (exemplu la cuptorul de topire), depinde de temperatura procesului tehnologic care determină temperatura gazelor arse care ies din agregat. La o temperatură de ieşire a gazelor egală cu temperatura de

ardere a combustibilului, toată căldura chimică a combustibilului este transportată de gazele arse, adică :

$$P_i = V \cdot c \cdot t \tag{4}$$

În acest caz căldura de ardere a combustibilului în cuptoare practic nu se utilizează și procesul tehnologic (de exemplu la cuptoarele de topire) este posibil numai pe seama utilizării căldurii fizice a aerului preîncălzit care se utilizează total.

Se poate afirma că cu cît este mai mică temperatura de ardere a combustibilului și mai mare temperatura procesului tehnologic, cu atît în condiții date va fi mai mare eficiența regenerării căldurii în recuperatoare.

Valoarea coeficientului de regenerare se determină din relația :

$$\eta_r = \frac{V_a \cdot i_a}{V_g \cdot i_g} \tag{5}$$

unde

η_r = randamentul de regenerare ;

V_a V_g — volumul de aer și respectiv volumul de gaze pentru 1 kg de combustibil, m³ ;

i_a, i_g — entalpiile pentru 1 m³ de aer preîncălzit la o anumită temperatură și respectiv pentru 1 m³ de gaze.

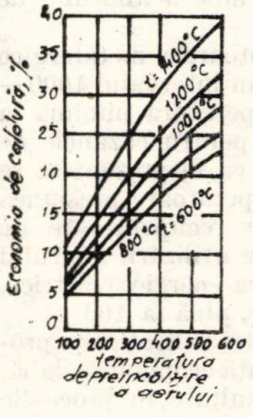


Fig. 1 — Economia de energie la preîncălzirea aerului în cuptoare încălzite cu gaz de cocserie, în funcție de timp ; Pi = 5,66 MJ/m³ coeficient de exces de aer = 1,05.

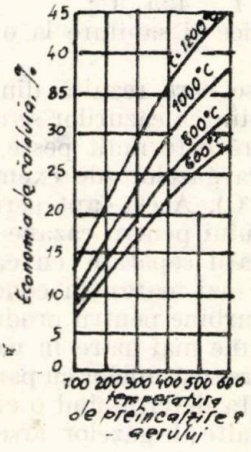


Fig. 2 — Economia de energie la preîncălzirea aerului în cuptoare încălzite cu gaz de generator, în funcție de timp ; Pi = = 18,86 MJ/m³ ; coeficient de exces de aer = 1,05.

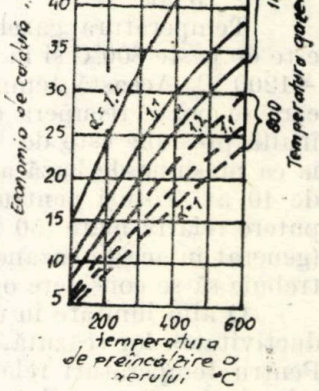


Fig. 3 — Economia de energie la preîncălzirea aerului în cuptoare încălzite cu păcură la diferiți coeficienți de exces de aer ; Pi = 41,9 MJ/m³ ;
- - - temperatura gazelor 800°C
— temperatura gazelor 1400°C

În fig. 1,2 se prezintă dependența economiei de combustibil la temperatura de preîncălzire a aerului, iar în fig. 3 se dă aceeași dependență pentru diferite valori ale lui α (exces de aer).

Din cele prezentate rezultă avantajul utilizării căldurii fizice a gazelor arse pentru preîncălzirea aerului pînă la temperaturi maxime posibile. De asemenea, se remarcă faptul că la preîncălzirea aerului chiar pînă la temperaturi înalte, practic se poate utiliza numai o parte din căldura gazelor arse. Dintre cauzele acestui aspect se remarcă faptul că, volumul şi căldura specifică a gazelor arse sînt mai mari decît volumul şi căldura specifică a aerului necesar pentru arderea combustibilului. Astfel voluml gazelor arse la cuptoarele cu reverberaţie ajunge la $120 - 140 \cdot 10^3$ (m^3/h), iar cantitatea de aer este de $60 - 70$ m^3/h.

b) Utilizarea gazelor arse pentru producerea aburului

Chiar în condiţii optime doar 50% din căldura fizică a gazelor arse se poate utiliza în recuperator pentru preîncălzirea aerului tehnologic care se insuflă în cuptoare odată cu combustibilul.

Creşterea cantităţii de căldură utilizată se poate realiza totuşi, dacă gazele se trec nu numai prin recuperatoare pentru preîncălzirea aerului ci şi prin cazane recuperatoare pentru producerea aburului.

În cazul general aburul obţinut în cazane recuperatoare poate fi utilizat în :

— turbine pentru producerea energiei electrice; aburul avînd presiunea de 40 at. şi $t = 425$ °C;
— în instalaţii tehnologice şi sanitare la o presiune a aburului de 5 at.

Temperatura gazelor arse care rezultă din cuptoarele metalurgice este de peste 800°C şi în majoritatea cazurilor se află în intervalul 1000 — —1200 °C. Această temperatură este mult peste temperatura minimă la care se poate recupera căldura gazelor (de exemplu pentru cazanele de înaltă presiune este de ~ 600°C). Acest fapt permite ca în prezent să se ia ca presiune de bază a aburului pentru cazane recuperatoare presiunea de 40 at. Totuşi pentru istalaţii separate cu cazane recuperatoare de putere relativ mare (50 t/h şi mai mare), în condiţiile utilizării aburului (generat în aceste cazane) în turbine pentru producerea energiei electrice, trebuie să se considere o presiune mai mare în cazane, pînă la 100 at.

O altă limitare în utilizarea cazanelor cu parametri ridicaţi este productivitatea lor scăzută, aceasta determinînd o eficienţă economică slabă. Pentru temperaturi relativ înalte ale gazelor arse, rezultate în procesele tehnologice din metalurgia neferoasă, este mai economică utilizarea cazanelor cu aburi care lucrează cu peste 3 t/h.

Se remarcă posibilitatea utilizării căldurii fizice a gazelor arse pentru producerea energiei electrice prin construirea de turbine cu aer cald, care este uscat în prealabil în compresoare şi apoi este încălzit cu gaze calde rezultate în procesul tehnologic metalurgic.

După cum rezultă din fig. 4 pentru ca randamentul termic al unei turbine cu aer cald să ajungă la 30%, în special pentru turbina cu abur la o presiune aerului, de 33 at, în prealabil uscat în compresor, trebuie să se încălzească aerul pînă la 950 —1000°C. La această temperatură pereţii de metal ai recuperatorului depăşesc temperatura aerului la ieşire cu 77 —100°C, ajungînd la 1100°C.

Utilizarea căldurii gazelor rezultate în pirometalurgia metalelor neferoase pentru termoficare se poate realiza, dar cu randamente scăzute din mai multe cauze: necorespondența dintre durata sezonului cald și durata de lucru a agregatelor metalurgice, variația mare a căldurii în perioada temperaturilor mici și medii etc.

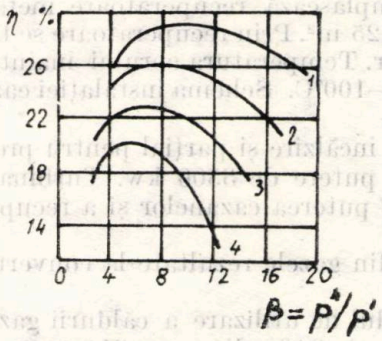


Fig. 4 — Variația randamentului unei turbine cu aer; $= \frac{P'}{P''}$, unde:
P' — presiunea inițială a aerului;
P'' — presiunea finală a aerului;
$1 - t = 900$ C; $2 - t = 850$ C;
$3 - t = 750$ C; $4 - t = 650$ C.

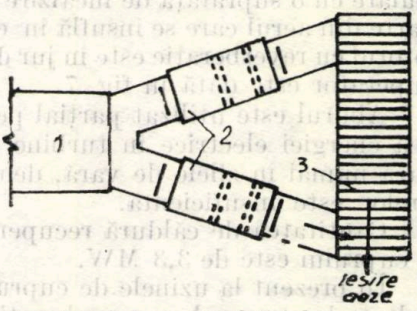


Fig. 5 — Schema instalației de cazane cu abur montată după cuptorul cu reverberație;
1. cuptor; 2. cazane recuperatoare; 3. canale.

În metalurgia cuprului s-a constatat că este utilă introducerea a două cazane recuperatoare la cuptorul cu reverberație (fig. 5). Această schemă permite circulația gazelor în cazanul recuperator fără schimbarea direcției lor.

Schema utilizării aburului la uzinele de cupru cu cuptoare de topire în suspensie este dată în fig. 6; coeficientul global de utilizare a căldurii gazelor arse prin acest procedeu ajunge la 80%. Aburul de la toate cazanele recuperatoare se introduce în încălzitorul central de abur, încălzit cu un injector cu păcură. Aici aburul se încălzește la 450°C și apoi trece în turbina de putere 6000 kw, care consumă 5 kg abur/kwh.

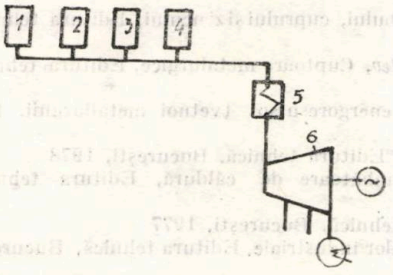


Fig. 6 — Schema de recuperare a căldurii; 1, 2, 3 cazan recuperator; 4 cazan recuperator de rezervă; 5. preîncălzitor de abur; 6. turbogenerator

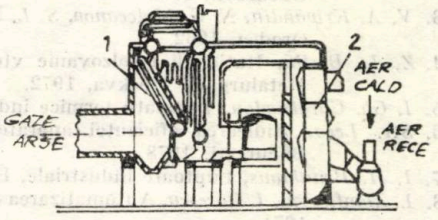


Fig. 7 — Schema instalației de recuperare a căldurii; 1. cazan recuperator; 2. recuperator

În cazul unor uzine care utilizează *foarte avansat* recuperarea căldurii gazelor arse se pot face următoarele observații:

Căldura gazelor arse rezultată în cuptorul de topire pentru mată este în medie de 49 MW ($42 \cdot 10^6$ kcal/h). Cuptorul este prevăzut cu trei cazane recuperatoare cu o suprafață de încălzire de 500 m². Prin cazane trec circa 50% din gazele din cuptor.

Producția medie de abur a unui cazan este de 8 t/h la o presiune de 14 at.

După cazanele recuperatoare se amplasează recuperatoare metalice tubulare cu o suprafață de încălzire de 1125 m². Prin recuperatoare se trece o parte din aerul care se insuflă în cuptor. Temperatura aerului înainte de cuptorul cu reverberație este în jur de 60—100°C. Schema instalației cazan-recuperator este dată în fig. 7.

Aburul este utilizat parțial pentru încălzire și parțial pentru producerea energiei electrice în turbine cu o putere de 3500 kw. Turbina lucrează numai în zilele de vară, deoarece puterea cazanelor și a recuperatoarelor este insuficientă.

Cantitatea de căldură recuperată din gazele rezultate la convertizarea cuprului este de 3,3 MW.

În prezent la uzinele de cupru gradul de utilizare a căldurii gazelor rezultate la cuptorul cu reverberație este de 34% din care 31% este utilizată pentru obținerea aburului, iar 3% la preîncălzirea aerului.

Căldura gazelor de la prăjire în strat fluidizat este de 15,2 MW.

La uzinele producătoare de plumb și zinc resursele energetice secundare dispun de aproximativ 23,3 MW. Pentru recuperarea căldurii rezultate la cuptorul de prăjire în strat fluidizat se amplasează un cazan recuperator, care produce 6 t/h abur la presiunea de 40 at.

Gradul de utilizare a căldurii gazelor la prăjire în strat fluidizat ajunge la 60%.

Concluzii

Din datele prezentate, rezultă posibilitatea recuperării căldurii gazelor arse cu randamente ridicate, atît la preîncălzirea aerului tehnologic cît și la producerea aburului.

BIBLIOGRAFIE

1. *Fl. Oprea*, ,,Procedee speciale în metalurgia metalelor neferoase, Editura tehnică, București, 1974.
2. *Fl. Oprea, S. Oprea, Fl. Olaru*,,,Metalurgia plumbului, cuprului și zincului, Editura tehnică, București, 1965
3. *V. A. Krivandin, N. G. Molceanov, S. L. Solomențev*, Cuptoare metalurgice, Editura tehnică, Oradea, 1962.
4. *Z. L. Berlin*, Raționali ispolzovanie vtoricinîh energoresursov țvetnoi metallurghii, Izd., Metalurghia, Moskva, 1972.
5. *I. Gh. Carabogdan*, Instalații termice industriale, Editura tehnică, București, 1978
6. *SA. Leca*, Ridicarea eficienței aparatelor schimbătoare de căldură, Editura tehnică, București, 1978
7. *I. H. Brunklaus*, Cuptoare industriale, Editura tehnică, București, 1977
8. *L. Zamfirescu, I. Oprescu*, Automatizarea cuptoarelor industriale, Editura tehnică, București, 1971

Possibilities of Using Energetics Secondary Sources in the Non-Ferrous Metallurgical Works

In this paper, the author has attempted to identify the possibilities for improved energy of secondary sources utilisation in the metallurgical works; using physical heat waste gases by preheating of combustion air and achievement hot air are presented.

C.Z. : 621.746.6

CERCETĂRI PRIVIND DIRIJAREA PROCESULUI DE SOLIDIFICARE CU AJUTORUL RĂCITORILOR TUBULARI

FL. ȘTEFĂNESCU, C. BRATU*

În lucrare se arată modul în care se poate analiza transferul de căldură de la aliaj la forma de turnare, în condițiile utilizării răcitorilor tubulari. De asemenea, se prezintă date experimentale privind influența acestui mod de răcire a formei asupra procesului de solidificare a aliajului.

În practica tehnologică actuală se utilizează cu preponderență două metode de dirijare a solidificării aliajului în nodurile termice :

— *folosirea adaosurilor tehnologice de grosime variabilă*, care determină un consum sporit de aliaj lichid și o creștere importantă a manoperei de prelucrare a piesei turnate ;

— *folosirea răcitorilor exteriori metalici*, care sînt impermeabili, măresc tendința de fisurare a materialului turnat, iar în cazul pieselor de dimensiuni mari au o eficiență redusă.

Mărirea capacității de acumulare a căldurii de către formă, *înglobînd în amestecul de formare tuburi metalice prin care circulă aer sau apă*, permite realizarea unei solidificări dirijate fără dezavantajele metodelor clasice prezentate [1], [2].

În scopul analizării proceselor de schimb de căldură care au loc în acest caz, problema se reduce la o schemă mai simplă, dar echivalentă.

Se pornește de la ideea că schimbarea configurației suprafeței de răcire are o influență neînsemnată asupra cîmpului de temperatură din corpul luat în considerare, dacă mărimea fluxului termic rămîne neschimbată.

Din sistemul aliaj-formă-conductă, prezentat în figura 1, se analizează doar porțiunea de înălțime P (care reprezintă distanța dintre axele a două tuburi alăturate). După un anumit timp de la turnarea aliajului, fluxul termic ajunge la suprafața tubulară, pe care o înconjoară (ducînd la încălzirea fluidului), o parte din căldură propagîndu-se mai departe în formă.

Suprafața BCDEF (pentru o lungime a tubului egală cu unitatea) se poate înlocui cu suprafața MN, situată mai aproape de interfața aliaj-formă ($X_1' < X_1$). Considerînd că procesele de schimb de căldură au loc la o temperatură constantă a conductei se poate scrie :

$$\alpha_1' \cdot P = \alpha_2 \cdot \pi \cdot d_i,$$

în care : α_1' este coeficientul echivalent de transfer termic prin suprafața MN ;

α_2 — coeficientul de schimb de căldură la suprafața interioară a conductei ;

d_i — diametrul interior al conductei.

Cantitatea de căldură transmisă formei prin suprafața BCHEF se calculează cu ajutorul coeficientului α_3, care depinde de valoarea coeficientului de acumulare a căldurii al formei.

Coeficientul echivalent de transfer termic prin suprafața BCHEF, α_1'', se poate determina cu relația :

$$\alpha_1'' = \alpha_3 \left(1 + \frac{\pi - 2}{2} \cdot \frac{d_e}{P}\right),$$

în care, d_e este diametrul exterior al conductei.

Astfel, coeficientul echivalent global de schimb de căldură α_1 se obține prin însumarea : $\alpha_1' + \alpha_1''$.

* Asist. ing. ; Șef lucrări dr. ing., catedra Turnătorie-agregate

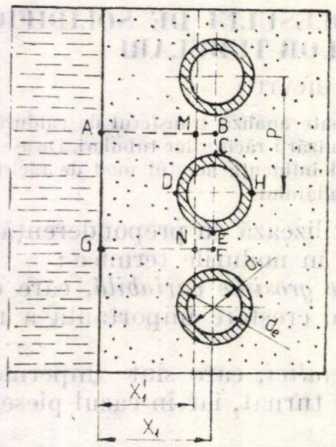


Fig. 1 — Răcitori tubulari pentru o piesă de tip placă

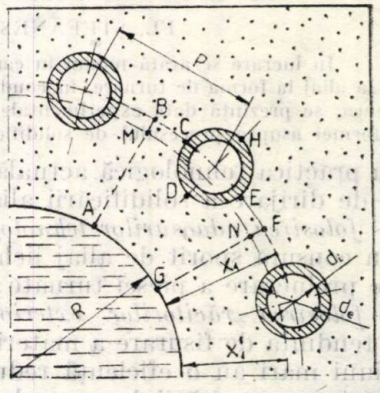


Fig. 2 — Răcitori tubulari pentru o piesă cilindrică

Distanța X_1' se obține punînd condiția ca suprafețele AMNGA și AMBCDEFNGA să fie egale :

$$X_1' \cdot P = X_1 P - \frac{1}{2} \cdot \frac{\pi \cdot d_e^2}{4},$$

de unde

$$X_1' = X_1 - \frac{\pi \cdot d_e^2}{8P}.$$

Grosimea plăcii echivalente X_2 rezultă din ecuația :

$$X_2 \cdot P = \frac{\pi}{4}(d_e^2 - d_i^2).$$

În acest fel formele cu răcitori tubulari se pot analiza din punct de vedere termic ca forme compuse din straturi cu grosimi constante, realizate din materiale diferite. Pentru efectuarea unor calcule legate de transferul de căldură de la aliaj la formă este necesară deci determinarea mărimilor α_1, X_1' și X_2.

În cazul unor piese cu suprafețe cilindrice, cînd axele tuburilor înglobate în formă sînt paralele cu generatoarea (fig. 2), pentru determinarea grosimii echivalente X_2, se află mai întîi X_1', impunînd egalitatea suprafețelor AMBCDEFNGA și AMNGA :

$$\frac{\pi}{K_1}(R + X_1')^2 = \frac{\pi}{K_1}(R + X_1)^2 - \frac{\pi}{2} \cdot \frac{d_e^2}{4}.$$

în care : R este raza suprafeței cilindrice :

K_1 — constantă egală cu $2\pi(R + X_1)/P$, care reprezintă numărul de conducte poziționate pe un cerc cu raza $R + X_1$.

Deci, X_1' se calculează cu relația :

$$X_1' = R\sqrt{1 + \frac{X_1}{R}\left(2 + \frac{X_1}{R}\right) - \frac{K_1}{8} \cdot \frac{d_e^2}{R^2}} - 1.$$

Grosimea echivalentă X_2 se obține din ecuația :

$$X_2 \cdot \frac{2\pi(R + X_1')}{K_1} = \frac{\pi}{4}(d_e^2 - d_i^2).$$

Astfel : $$X_2 = \frac{K_1(d_e^2 - d_i^2)}{8(R + X_1')}$$

sau $$X_2 = \frac{\pi(R + X_1)(d_e^2 - d_i^2)}{4P\left[R + R\sqrt{1 + \frac{X_1}{R}\left(2 + \frac{X_1}{R}\right)} - \frac{\pi(R+X_1)}{4P} \cdot \frac{d_e^2}{R^2} - 1\right]}.$$

Dacă tuburile sînt introduse într-un miez cilindric (fig. 3) se scrie :

$$\frac{\pi}{K_2}(R - X_1)^2 + \frac{K_2 \cdot d_e^2}{8} = (R - X_1')^2.$$

în care : R este raza suprafeței cilindrice interioare ;

$K_2 = 2\pi(R - X_1)/P$ este numărul de conducte poziționate pe un cerc cu raza $R - X_1$.

Valoarea lui X_1' se poate deci calcula cu relația :

$$X_1' = R\sqrt{1 - \frac{X_1}{R}\left(2 - \frac{X_1}{R}\right) + \frac{K_2 \cdot d_e^2}{8R^2}}.$$

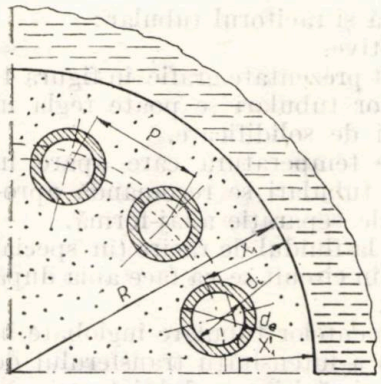


Fig. 3 — Răcitori tubulari montați într-un miez cilindric

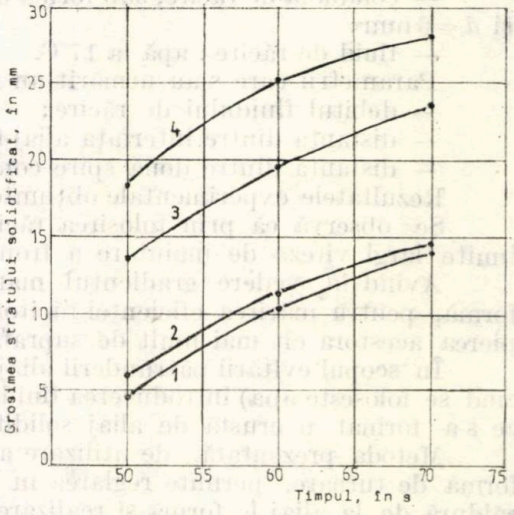


Fig. 4 — Modul de avansare în timp a frontului de solidificare în funcție de distanța dintre două spire consecutive, d_1, distanța dintre răcitor și aliaj d_2 și debitul fluidului de răcire Q :

1 — $d_1 = 5$ mm ; $d_2 = 8$ mm ; $Q = 0{,}020$ kg/s ;
2 — $d_1 = 5$ mm ; $d_2 = 8$ mm ; $Q = 0{,}038$ kg/s ;
3 — $d_1 = 0{,}5$ mm ; $d_2 = 8$ mm ; $Q = 0{,}038$ kg/s ;
4 — $d_1 = 5$ mm ; $d_2 = 2$ mm ; $Q = 0{,}038$ kg/s.

Grosimea echivalentă X_2 va fi :

$$X_2 = \frac{K_2(d_e^2 - d_i^2)}{8(R - X_1')}$$

sau :

$$X_2 = \frac{\pi(R - X_1)(d_e^2 - d_i^2)}{4P\left[R - R\sqrt{1 - \frac{X_1}{R}\left(2 - \frac{X_1}{R}\right)} + \frac{\pi(R - X_1)}{4PR^2} \cdot d_e^2\right]}.$$

În scopul determinării eficienţei răcitorilor tubulari cercetările experimentale efectuate au urmărit stabilirea principalilor parametri care influenţează într-o măsură importantă viteza de solidificare. Modul de înaintare a frontului de solidificare s-a analizat prin turnarea unor probe şi prin măsurarea grosimii crustei solide formate în timp, după îndepărtarea aliajului rămas nesolidificat.

Condiţii de experimentare :

— probă de formă cilindrică cu dimensiunile : Ø 80 × 100 ;
— amestec de formare obişnuit (nisip + argilă + apă) ;
— vopsea pe bază de zircon ;
— aliaj de aluminiu cu 12 % siliciu ;
— temperatura de turnare : 680°C ;
— conductă de răcire, sub formă de spirală, din cupru, cu $d_e = 8$ mm şi $d_i = 6$ mm ;
— fluid de răcire : apă la 17°C.

Parametrii care s-au urmărit au fost următorii :

— debitul fluidului de răcire ;
— distanţa dintre interfaţa aliaj-formă şi răcitorul tubular ;
— distanţa dintre două spire consecutive.

Rezultatele experimentale obţinute sînt prezentate grafic în figura 4.

Se observă că prin folosirea răcitorilor tubulari se poate regla în limite largi viteza de înaintare a frontului de solidificare.

Avînd în vedere gradientul mare de temperatură care apare în formă, pentru mărirea eficienţei răcitorilor tubulari se recomandă apropierea acestora cît mai mult de suprafaţa de separaţie aliaj-formă.

În scopul evitării pătrunderii aliajului la fluidul de răcire (în special cînd se foloseşte apa) introducerea fluidului în circuit se va face abia după ce s-a format o crustă de aliaj solidificat.

Metoda prezentată, de utilizare a elementelor tubulare înglobate în forma de turnare, permite reglarea în timp a intensităţii transferului de căldură de la aliaj la formă şi realizarea unei răciri a nodului termic pe o durată îndelungată. Apare, de asemenea, posibilitatea recuperării unei cantităţi de căldură, care — în condiţiile turnării ritmice a unor piese masive — poate deveni importantă, în vederea utilizării ei în alte scopuri tehnologice.

BIBLIOGRAFIE

1. *G. A. Anisovici*, Zatverdevanie otlivok, Minsk, Nauka i tehnika, 1979.
2. *L. Sofroni, Fl. Ştefănescu, C. Bratu*, Particularităţi ale tehnologiei de obţinere a pieselor turnate din oţel pentru centrale atomice (lucrare de sinteză), Metalurgia, R.S.R., nr. 8, 1983, p. 388—395.

Research on the Control of the Solidification Process with Tube Coolers

The heat transfer from the alloy to the casting mould is studied in the case of the coolers. Also, experimental data on the influence of this type of cooling on the solidification process of the alloy are presented.

DETERMINAREA PRESIUNII EXERCITATE DE MATERIALELE PULVERULENTE ȘI GRANULARE ASUPRA PEREȚILOR BUNCĂRELOR CONICE ȘI PIRAMIDALE

GH. I. ENE*

În lucrare se prezintă o modalitate de determinare a presiunii exercitate de materialul pulverulent sau granular asupra peretelui buncărului în care este depozitat. Cunoașterea variației acestei presiuni este necesară pentru dimensionarea, din punctul de vedere al rezistenței, al acestor buncăre.

1 Generalități

În diferite industrii (chimică, a materialelor de construcții, alimentară, metalurgică etc.) se utilizează în diverse situații (pentru uniformizarea alimentării cu materii prime a diferitelor utilaje, de exemplu) buncăre conice și piramide. Ele constau dintr-un corp de formă tronconică sau de trunchi de piramidă, prevăzut la partea superioară cu o porțiune cilindrică sau prismatică scurtă necesară atît pentru rezemarea buncărului cît și pentru a evita scurgerea materialului peste marginea superioară a buncărului (fig. 1). Buncărele sînt prevăzute, de asemenea, cu unele dispozitive auxiliare (dispozitive de închidere a orificiului de evacuare, dispozitive de extracție a materiaului etc.).

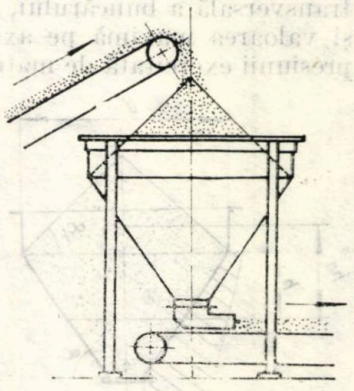


Fig. 1 — Buncăr conic

Buncărele conice și piramidale prezintă, în comparație cu cele cilindro-conice, avantajul că, la același volum util, ele au o suprafață laterală mai redusă și deci o greutate (un consum de metal de construcție) mai redusă. Buncărele de acest tip au, de asemenea, la același volum util, o înălțime mai redusă decît cele cilindro-conice, ceea ce reprezintă un avantaj atunci cînd gabaritul pe verticală al instalației (din care face parte buncărul) este limitat.

* Șef lucrări dr. ing., catedra Utilaj tehnologic-chimic

2. Stabilirea presiunii pe care materialul (pulverulent sau granular) o exercită asupra pereților buncărului

Într-un masiv de material granular, presiunile care acționează după direcțiile verticală și orizontală au respectiv expresiile [1, 2, 3].

$$p_v = \rho g h \tag{1}$$

$$p_H = n \rho g h \tag{2}$$

în care ρ este masa volumică a materialului (densitatea aparentă); g — accelerația gravitației; h — adîncimea (profunzimea) la care este plasat punctul considerat; n — coeficientul transmiterii presiunii (coeficientul presiunii laterale).

Presiunea pe o suprafață înclinată cu unghiul α față de planul orizontal este [1, 2, 3]

$$p_\alpha = \rho g h (\cos^2\alpha + n \sin^2 \alpha) \tag{3}$$

Coeficientul presiunii laterale n reprezintă raportul dintre presiunea laterală (orizontală) și cea verticală cînd materialul granular se află în starea de repaus (starea de echilibru nelimită).

Fenomenele care apar în buncăre sînt însă mai complicate deoarece în timpul umplerii buncărului cu material are loc o deplasare de sus în jos a straturilor de material plasate în profunzime sub acțiunea greutății straturilor superioare (îndesarea materialului). Totodată, datorită frecării dintre material și peretele buncărului, particulele aflate în apropierea peretelui se deplasează mai greu în lungul acestuia și, prin urmare, un strat orizontal plan considerat în masa materialului se deformează căpătînd o formă concavă iar presiunea verticală se distribuie neuniform pe secțiunea transversală a buncărului, avînd valoarea minimă în apropierea peretelui și valoarea maximă pe axa buncărului. În aceste condiții determinarea presiunii exercitată de material pe pereții buncărelor este mai dificilă.

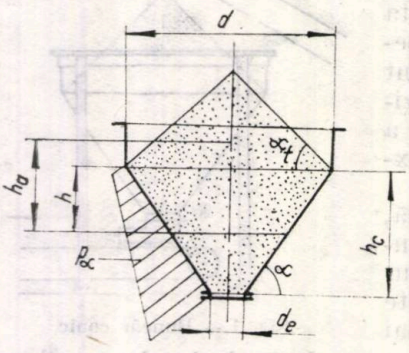


Fig. 2 — Schemă de calcul

Buncărele conice și piramidele se caracterizează prin valori ale unghiului α dintre suprafața buncărului și planul orizontal (fig. 2) de 40...70°, ceea ce corespunde unor valori ale unghiului la vîrf de 40...100°. Aceasta înseamnă că pentru aceste tipuri de buncăre raportul h_c/d (unde h_c și d au semnificațiile din figura 2) are valori subunitare. Deoarece raportul $h_c/d < 1$, buncărele conice și piramidale pot fi considerate buncăre de adîncime redusă și, în această situație, se poate neglija efectul prin care o parte din greutatea materialului este preluat prin frecare de către pereții buncărului, acesta fiind foarte redus [2]. Prin urmare, presiunea pe pereții buncărelor de acest tip poate fi determinată cu relația (3) în care coeficientul presiunii laterale n se consideră egal cu coeficientul de mobilitate m, deci

$$p_\alpha = \rho g h (\cos^2 \alpha + m \sin^2 \alpha) \tag{4}$$

Coeficientul de mobilitate reprezintă raportul dintre tensiunile normale principale (maximă și minimă) corespunzătoare stării de echilibru limită (stare prin depășirea căreia se produce „dislocarea" materialului) și se determină cu relația [1, 2, 3, 4]

$$m = \frac{1 - \sin \varphi}{1 + \sin \varphi} \tag{5}$$

unde φ este unghiul frecării interne a materialului.

Coeficientul de mobilitate poate fi determinat și cu relația [2, 3,4]

$$m \approx 0{,}18 \, / f. \tag{6}$$

unde f este coeficientul frecării interne.

Epura variației presiunii pe peretele buncărului, în această situație, este prezentată în figura 2.

În cazul în care suprafața liberă a materialului nu este plană ci conică, în relația (4) mărimea h se va înlocui cu mărimea [2]:

$$h_a = h + \frac{d \, tg \, \alpha_t}{6} \tag{7}$$

unde α_t este unghiul taluzului natural al materialului care, pentru materiale granulare care curg ușor (nisip uscat, cereale etc.), poate fi considerat egal cu unghiul frecării interne.

În cazul materialelor care curg greu (materiale coezive), presiunea exercitată de acestea pe pereții buncărului este mai redusă (decît în cazul materialelor care curg ușor), deoarece frecarea internă fiind mai mare deplasarea laterală a particulelor este mai redusă. În acest caz presiunea se determină cu relația [2]:

$$p_\alpha = \rho \, g [h \, \cos^2 \alpha + m(h - h_0) \, \sin^2 \alpha] \tag{8}$$

unde h_0 este înălțimea taluzului vertical liber care, pentru un material dat, se determină experimental.

Relația (8) este valabilă pentru $h \geqslant h_0$, pentru cazul $h < h_0$ utilizîndu-se relația [2]:

$$p_\alpha = \rho \, g \, h \cos^2 \alpha \tag{9}$$

Atunci cînd suprafața liberă a materialului nu este plană ci conică, în relațiile (8) și (9) mărimea h se înlocuiește cu mărimea h_a dată de relația (7) în care, în acest caz (materiale care curg greu)

$$\operatorname{tg} \alpha_t = \frac{f}{2} + \left(\frac{f^2}{4} + \frac{2 \tau_0}{d \rho g} \right)^{1/2} \tag{10}$$

unde τ_0 este tensiunea tangențială inițială a materialului coeziv.

Legătura între mărimile h_0 și τ_0 este dată de relația [2, 4]

$$h_0 = \frac{2 \tau_0}{\rho g} \cdot \frac{1 + \sin \varphi}{\cos \varphi} = \frac{2 \tau_0}{\rho g} \operatorname{ctg} \left(45^\circ - \frac{\varphi}{2} \right) \approx \frac{4{,}7 \, \tau_0 f^{0.5}}{\rho g} \tag{11}$$

Mărimea τ_0 se determină din relaţia (11) cunoscînd valoarea h_0 stabilită experimental. Valorile tensiunii tangenţiale iniţiale τ_0 cresc cu durata de păstrare a materialului (datorită îndesării acestuia). Valori ale mărimii τ_0, corespunzătoare unui interval de păstrare de cîteva zile, sînt date în tabelul 1.

Tabelul 1

Materialul	τ_0 [Pa]
Cereale	170
Cenuşă	420
Cocs	220
Făină	300
Rumeguş de lemn	
— uscat	250
— umed	1000
Nisip	
— uscat	370
— umed	960
Cărbune uscat	
— în bucăţi mărunte	330
— în bucăţi mijlocii	330...430
— în bucăţi mari	490
Cărbune cu 5...6% umiditate	930
Ciment	410
Zgură	700

Presiunea exercitată de material pe pereţii buncărelor creşte în prezenţa solicitărilor dinamice (vibraţii, trepidaţii, alimentarea buncărului de la înălţime mare etc.). În acest caz presiunea determinată de relaţiile (4), (8), (9) trebuie multiplicată cu un coeficient care are valorile : $k_d = 1{,}1$ ...1,2, atunci cînd fundaţia buncărului este supusă la trepidaţii; $k_d =$ $= 1{,}1...1{,}4$, atunci cînd buncărul este alimentat de la înălţimea mare direct din graifer (valoarea mai mare pentru buncăre mici al căror voum este comparabil cu volumul porţiei de material care cade în buncăr); $k_d = 1{,}3...1{,}5$, atunci cînd buncărul este prevăzut cu vibratoare pentru înlesnirea scurgerii materialului din buncăr; $k_d = 1{,}6$ pentru buncăre transportabile.

3. Exemplu de calcul

Se consideră un buncăr conic caracterizat prin următoarele elemente (fig. 3) : $d = 3$ m; $d_e = 0{,}3$ m; $h_c = 1{,}6$ m; $\alpha = 50°$. Materialul conţinut în buncăr este nisip, cu următoarele caracteristici : $\rho = 1600$ kg/m^3; $\varphi = 35°$; $\tau_0 = 370$ P_a. Se determină următoarele mărimi :

— Coficientul frecării interne

$$f = \operatorname{tg} \varphi = \operatorname{tg} 35° = 0{,}7$$

— Coeficientul de mobilitate

$$m = \frac{1 - \sin\varphi}{1 + \sin\varphi} = \frac{1 - \sin 35°}{1 + \sin 35°} = 0{,}271$$

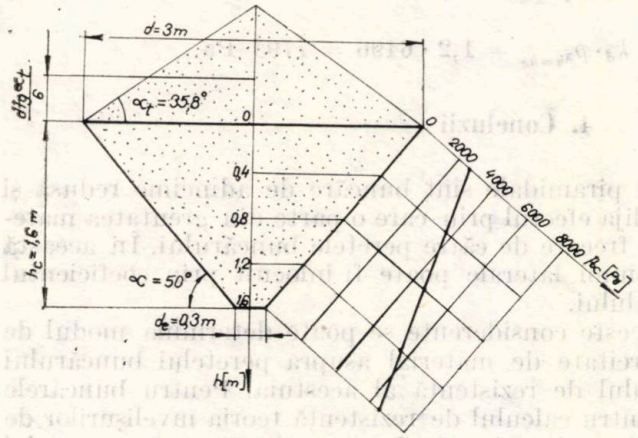


Fig. 3 — Variația presiunii materialului pe peretele buncărului în funcție de adîncimea acestuia

— Unghiul taluzului natural

$$\operatorname{tg}\alpha_t = \frac{f}{2} + \left(\frac{f^2}{4} + \frac{2\tau_0}{d\rho g}\right)^{1/2} = \frac{0{,}7}{2} + \left(\frac{0{,}7^2}{4} + \frac{2.370}{3.1600.9{,}81}\right)^{1/2} = 0{,}72$$

$$\alpha_t = \operatorname{arctg} 0{,}72 = 35{,}8°$$

— Înălțimea taluzului natural liber

$$h_0 = \frac{2\tau_0}{\rho g}\,\frac{1 + \sin\varphi}{\cos\varphi} = \frac{2.370}{1600.9{,}81}\,\frac{1 + \sin 35°}{\cos 35°} = 0{,}090 \text{ m}$$

— Valoarea mărimii (fig. 3).

$$\frac{d \operatorname{tg}\alpha_t}{6} = \frac{3.0{,}72}{6} = 0{,}36 \text{ m}$$

Presiunea pe peretele buncărului este

$$p_\alpha = \rho g\,[h_a \cos^2\alpha + m\,(h_a - h_0)\sin^2\alpha]$$

unde $h_a = h + \dfrac{d \operatorname{tg}\alpha_t}{6} = h + 0{,}36$ [m]

Rezultă

$$p_\alpha = 1600 \cdot 9{,}81\,[(h + 0{,}36)\cos^2 50° + 0{,}271\,(h + 0{,}36 - 0{,}09)\sin^2 50°]$$

adică o variație liniară a presiunii în funcție de înălțimea buncărului.

Pentru diferite valori h, $h \in [0, h_c]$ s-au obținut valorile presiunii din figura 3, care variază liniar între limitele :

$$p_{\alpha_{h=0}} = 2752 \text{ Pa} \text{ și } p_{\alpha_{h=h_c=1{,}6\text{ m}}} = 6496 \text{ Pa}.$$

Valoarea de calcul a presiunii se obține prin multiplicarea acestor valori cu un coeficient dinamic $k_d = 1{,}2$.

Rezultă

$$p_{\alpha_{h=0\,\mathrm{calc}}} = k_d \cdot p_{\alpha_{h=0}} = 1{,}2 \cdot 2752 = 3302 \text{ Pa}$$

$$p_{\alpha_{h=h_c\,\mathrm{calc}}} = k_d \cdot p_{\alpha_{h=h_c}} = 1{,}2 \cdot 6496 = 7795 \text{ Pa}.$$

4. Concluzii

Buncărele conice și piramidale sînt buncăre de adîncime redusă și prin urmare se poate neglija efectul prin care o parte din greutatea materialului este preluat prin frecare de către peretele buncărului. În această situație coeficientul presiunii laterale poate fi înlocuit prin coeficientul de mobilitate al materialului.

Ținînd seama de aceste considerente se poate determina modul de variație al presiunii exercitate de material asupra peretelui buncărului trecîndu-se apoi la calculul de rezistență al acestuia. Pentru buncărele conice se poate utiliza pentru calculul de rezistență teoria învelișurilor de revoluție supuse la presiune interioară, deoarece încărcarea este axial simetrică.

BIBLIOGRAFIE

1. *G. K. Klein*, Stroitelnaia mehanika sîpucih tel, Izd. Stroizdat, Moskvă, 1977.
2. *K. V. Alferov, R. L. Zenkov*, Bunkernîe ustanovki, Izd. Mașghiz, Moskva, 1955.
3. *H. Segal, C. Linde, I. Purcariu*, Mașini de ridicat și de transportat, Editura tehnică, București, 1960.
4. *R. L. Znkov*, Mehanika nasîpnîh gruzov, Izd. Mașinostroenie, Moskva, 1964.

The Determination of the Pressure Made by Powder and Granular Materials to the Conical and Pyramidal Walls of the Bunkers

This paper deals with the possibility of the determination of the pressure made by powder and granular materials to the walls, where these materials are stored.

The knowledge of the variation way of this pressure is necessary for the dimensioning, from the strength point of view, of these bunkers.

BOOKS

L. Sofroni, I. Riposan, I. Chira, FONTE ALE REZISTENTE LA UZURĂ/Wear Resistant White Cast Iron, Editura Tehnică, București, 1987, 262 p.

Contents. 1. Wear process of cast irons (Concept of tribology; Abrasive wear peculiarities); 2. Chromium alloy irons (General structure features; Chromium white cast irons group; Chromium-nickel white and trout cast irons group; Chromium-molybdenum white cast irons groups; Chromium-manganese white cast irons group; Operating fields of chromium alloy irons); 3. Vanadium and chromium-vanadium white cast irons (Fe—C—V cast irons system; Fe—C—Cr—V white cast irons system; Operating fields of vanadium white cast irons); 4 Manganese white cast irons; 5. Specificity of casting parts in white cast irons; 6. Machinability of white cast iron castings; 7. Superficial hardening by remelting and rapid solidification of cast iron castings (Un-remelting treatments; Superficial remelting treatments).

D. Drimer, S. Ionescu, AVENTURA METALELOR/The Adventure of Metals, Editura Albatros, București, 1986, 127 p.

Which was the first metal found by man: gold, silver or copper? From the alchemists, the „wizards" of metals, to the titans of modern chemistry. Rare-, precious-, non-crystalline metals, metal powders, metals „illness", the first metals, properties of metals and alloys, these are some of the topics presented in this work.

L. Stoica, I. Constantinescu, V. Măreuleţiu, CHIMIE PENTRU METALURGI/Chemistry for Metallurgists, Editura Tehnică, București, 1987, 442 p.

This book is divided into two parts: general chemistry and anorganic chemistry.

The first part treats about atomic structure, chemical bond and on account of that, general properties of substances, chemical reactions from the thermodynamical and kinetical point of view, chemical equilibrium, equilibriums in solutions and concepts of electrochemistry. The second part treats about chemistry of elements and their main compounds by groups of the periodical system, with their applications to various fields, especially metallurgy.

TEZE DE DOCTORAT SUSȚINUTE ÎN 1987

Mihai Buzatu — Cercetări privind mecanismul și cinetica proceselor care au loc la electroliza titanului în săruri topite (20.III.1987) Conducător științific prof. dr. ing. Moise Ienciu

Ion Constantinescu — Contribuții la studiul cinetic și termodinamic al sistemelor Cu·X·O (20.III.1987) Conducător științific prof. dr. ing. Moise Ienciu

Constantin Cernat — Cercetări privind procesele fizico-chimice care stau la baza regenerării nisipurilor de turnătorie din amestecurile de formare folosite la turnarea pieselor din fontă cu grade diferite de grafitizare (8.V.1987) Conducător științific prof. dr. ing. Alexandru Rău

Costin Marian Ionescu — Cercetări privind influența factorilor fizico-chimici asupra calității oțelurilor retopite electric sub zgură (4.VII.1987) Conducător științific prof. dr. docent Iosif Tripșa

Doinița Mihaela Damian — Contribuții privind transformările structurale care au loc în oțelurile inoxidabile durificabile prin precipitare — oțelul semiaustenitic 17—7PH (9.VII. 1987) Conducător științific prof. dr. docent Suzana Gâdea

Mihaela Doinița Cosmeleață — Cercetări privind influența factorilor structurali asupra caracteristicilor fizico-mecanice ale unor oțeluri slab aliate pentru construcții (9.VII.1987) Conducător științific prof. dr. ing. Nicolae Geru

ChoiSan Gon — Contribuții la studiul echilibrelor proceselor de extracție a uraniului cu solvenți organici (25.IX.1987) Conducător științific prof. dr. ing. Nicolae Petrescu